

Javier Pérez Collado

**MODELADO CINÉTICO-QUÍMICO DEL
PROCESO DE COMBUSTIÓN DIESEL
PARA LA ESTIMACIÓN DE
CONTAMINANTES GASEOSOS**

I.S.B.N. Ediciones de la UCLM
978-84-8427-565-7



Ediciones de la Universidad
de Castilla-La Mancha

Cuenca, 2007



UNIVERSIDAD DE CASTILLA – LA MANCHA
DEPARTAMENTO DE MECÁNICA APLICADA E INGENIERÍA DE PROYECTOS
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

Modelado cinético-químico del proceso de combustión diesel para la estimación de contaminantes gaseosos

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
Javier Pérez Collado

Dirigida por:
Dr. Juan José Hernández Adrover

Febrero 2007

TESIS DOCTORAL

Modelado cinético-químico del proceso de combustión diesel para la estimación de contaminantes gaseosos

Realizada por: Javier Pérez Collado

Dirigida por: Dr. Juan José Hernández Adrover

TRIBUNAL CALIFICADOR:

Presidente: Dr. Ramón Carreras Planells

Secretario: Dr. Magín Lapuerta Amigo

Vocales: Dr. Jesús Casanova Kindelán

Dr. Jean Arrègle

Dr. David Timoney

Vocales suplentes: Dr. Octavio Armas Vergel

Dr. Manuel Valdés del Fresno

Dr. Andrés Melgar Bachiller

Dra. Beatriz Cabañas Galán

Dr. Santiago Molina Alcaide

Ciudad Real, Febrero de 2007

A mis padres y hermano,
y a Ana, por todo su apoyo

Agradecimientos

No quería empezar este breve (pero imprescindible) apartado sin mencionar en primer lugar a mi director de tesis, Juanjo, por guiarme siempre por el buen camino investigador durante todo este tiempo, por su inestimable ayuda en la elaboración y redacción de este trabajo y por tratarme tan bien desde el primer día. También quiero darle las gracias a Magín, por resolver mis dudas y por todos los consejos e ideas que me ha brindado, siempre acertados y cuando más los necesitaba.

Una mención especial se merecen mis, anteriormente conocidos como compañeros, amigos de despacho, Clara, Josep y Lisbeth, por su cariño y simpatía y por convertir nuestro pequeño lugar de trabajo en una versión mejorada del camarote de los hermanos Marx, lleno de risas y anécdotas varias. Estoy seguro que sin ellos y sin las jornadas musicales beatlelianas vividas en el despacho, no habría logrado mantener mi salud mental, aunque dudo que vuelva a ser la misma.

También quiero dar las gracias a Octavio, por su amistad y por explicarle pacientemente a un ingeniero químico los entresijos de un motor. A Chari y José Ángel, por lo bien que se han portado siempre conmigo. Y a todo el Grupo de Combustibles y Motores, por ser mi segunda familia. Arantxa, Pepe, Dolores, Martín, Reyes, Amparo, Marta, etc., gracias por los momentos compartidos (incluidos los nocturnos).

Tampoco me puedo olvidar de Ernesto, José Manuel, Natalia, Raquel, José Carlos, Maricarmen, John, Andrés, y demás compañeros, por las divertidas tertulias compartidas durante los cafés en la “sala de esparcimiento”, haciéndome olvidar, aunque fuese por unos minutos, el largo trabajo que tenía por delante con esta tesis.

A mis amigos, por seguir siéndolo, y en especial a mi hermano Mario, por ser el espejo en el que siempre he tratado de mirarme.

A mis padres, porque sin su apoyo incondicional esta tesis sería una mera utopía.

Y a Ana, por estar a mi lado día y noche, a pesar de la distancia.

Índice general

1. Introducción

1.1. Justificación	3
1.2. Antecedentes	5
1.3. Objetivos	7
1.4. Metodología	8
1.5. Desarrollo del documento	9
1.6. Referencias bibliográficas	10

2. El proceso de combustión diesel y sus emisiones gaseosas

2.1. Descripción del proceso de combustión diesel	15
2.1.1. Descripción global del proceso de combustión diesel	15
2.1.2. Descripción fenomenológica del proceso de combustión diesel	17
2.2. Conceptos básicos de equilibrio químico y cinética-química	19
2.2.1. Introducción	19
2.2.2. Fundamentos de equilibrio químico	20
2.2.3. Fundamentos de cinética-química	22
2.3. Emisiones contaminantes	26
2.3.1. Introducción	26
2.3.2. Óxidos de nitrógeno (NO_x)	27
2.3.2.1. Óxido nítrico (NO)	27
2.3.2.2. Dióxido de nitrógeno (NO_2)	32
2.3.2.3. Óxido nitroso (N_2O)	32
2.3.3. Monóxido de carbono (CO)	34
2.3.4. Óxidos de azufre (SO_x)	35
2.3.5. Hidrocarburos sin quemar (HC's)	37
2.4. Resumen	39
2.5. Referencias bibliográficas	40

3. Revisión bibliográfica sobre el modelado de emisiones de NO_x y CO en motores diesel

3.1. Introducción	45
3.2. Modelado del proceso de combustión diesel	46
3.3. Modelado de emisiones gaseosas diesel	49
3.3.1. Modelos basados en la hipótesis de equilibrio químico	49
3.3.2. Modelos basados en la hipótesis de equilibrio parcial	51
3.3.2.1. Modelos para el cálculo de NO_x	51

3.3.2.2. Modelos para el cálculo de CO y NO _x	58
3.3.3. Modelos basados en esquemas cinéticos	60
3.3.4. Modelos basados en correlaciones semiempíricas	62
3.3.4.1. Monóxido de carbono (CO)	62
3.3.4.2. NO súbito	64
3.3.4.3. NO procedente del combustible	65
3.4. Resumen	67
3.5. Referencias bibliográficas	68

4. Modelos de equilibrio y de cinética local desarrollados

4.1. Introducción	77
4.2. Modelo de equilibrio químico	77
4.2.1. Combustible y especies consideradas	77
4.2.2. Cálculo de la composición en equilibrio	82
4.2.3. Método numérico empleado	87
4.2.4. Balances térmicos	88
4.2.4.1. Propiedades termodinámicas de reactivos y productos	88
4.2.4.2. Calor liberado en el proceso de combustión	92
4.2.4.3. Temperatura adiabática de llama	93
4.3. Modelo cinético-químico	94
4.3.1. Introducción	94
4.3.2. Mecanismo de reacción	94
4.3.3. Método numérico empleado	97
4.3.4. Resultados obtenidos: comparación con otros modelos	100
4.3.5. Estudio paramétrico	106
4.3.5.1. Efecto del tiempo de combustión	106
4.3.5.2. Efecto de la duración total del proceso de combustión-dilución	108
4.3.5.3. Efecto del dosado relativo de premezcla	112
4.3.5.4. Efecto del EGR	114
4.3.5.5. Efecto del tipo de combustible	115
4.3.5.6. Efecto del contenido en agua del combustible	118
4.3.6. Análisis de sensibilidad	120
4.3.6.1. Definiciones	120
4.3.6.2. Reacciones dominantes sobre la formación de NO y CO	121
4.3.6.2.1. Proceso de combustión	121
4.3.6.2.2. Proceso de dilución	124
4.3.6.3. Influencia del valor de k_f sobre la emisión modelada de NO	127
4.4. Resumen	129
4.5. Referencias bibliográficas	130

5. Modelo para la estimación de emisiones en motores diesel

5.1. Introducción	137
5.2. Análisis de la combustión a partir del fichero de presión en cámara	139
5.3. Descripción general del modelo	143
5.3.1. Hipótesis empleadas	143
5.3.2. Ficheros de entrada	146
5.3.3. Cálculo de la tasa de inyección	147
5.3.4. Simulación del proceso de mezcla con el oxidante	149
5.3.5. Estructura del modelo	152
5.3.6. Resultados	154
5.4. Análisis de la emisión de NO en un motor diesel	158
5.4.1. Instalación experimental	158
5.4.2. Plan de ensayos	161
5.4.3. Selección del dosado relativo de combustión	162
5.4.4. Estudio paramétrico	164
5.4.4.1. Efecto de la presión de inyección	164
5.4.4.2. Efecto del avance a la inyección	167
5.4.4.3. Efecto del dosado relativo global	169
5.5. Resumen	171
5.6. Referencias bibliográficas	172

6. Conclusiones y trabajos futuros

6.1. Conclusiones	177
6.1.1. Conclusiones de carácter general	177
6.1.2. Conclusiones relativas a los modelos de equilibrio y de cinética local ..	178
6.1.3. Conclusiones relativas al modelo de emisiones en motores diesel	179
6.2. Trabajos futuros	181

Bibliografía	183
---------------------------	------------

Anexo 1. Sistemas de ecuaciones para la obtención de la composición de los productos de la combustión

A1.1. Problema de equilibrio químico	203
A1.2. Problema cinético-químico	205

Anexo 2. Revisión bibliográfica sobre los valores de k_f de las reacciones del mecanismo cinético-químico

A2.1. Correlaciones para el cálculo de k_f	215
A2.2. Referencias bibliográficas	236

Lista de Figuras

Capítulo 1

<i>Figura 1.1.</i>	Número de artículos relacionados con la tesis doctoral publicados en los últimos años	3
<i>Figura 1.2.</i>	Esquema de los trabajos del grupo GCM relacionados con la tesis doctoral .	6
<i>Figura 1.3.</i>	Metodología seguida en el desarrollo de la tesis doctoral	8

Capítulo 2

<i>Figura 2.1.</i>	Diagrama típico de tasa de inyección, fracción de calor liberado (FQL) y tasa de liberación de calor ($dFQL$) para un motor diesel de inyección directa	16
<i>Figura 2.2.</i>	Representación esquemática del modelo conceptual de combustión diesel propuesto por Dec	18
<i>Figura 2.3.</i>	Vías de formación de NO asociadas con el mecanismo súbito	30

Capítulo 4

<i>Figura 4.1.</i>	Diagrama de flujos del método matricial de Newton-Raphson	87
<i>Figura 4.2.</i>	Esquema del algoritmo de cálculo de la temperatura adiabática de llama	93
<i>Figura 4.3.</i>	Concentraciones de N_2 y O_2 en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms	101
<i>Figura 4.4.</i>	Concentraciones de CO_2 y H_2O en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms	101
<i>Figura 4.5.</i>	Concentraciones de CO y H_2 en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms	101
<i>Figura 4.6.</i>	Concentraciones de NO y OH en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms	102
<i>Figura 4.7.</i>	Concentraciones de H y O en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms	102
<i>Figura 4.8.</i>	Concentraciones de N_2O y NO_2 en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms	102
<i>Figura 4.9.</i>	Concentraciones de HO_2 y SO_2 en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms	103
<i>Figura 4.10.</i>	Concentración máxima y final de NO (ppm) y porcentaje de destrucción en función del tiempo	104
<i>Figura 4.11.</i>	Concentración de NO (ppm) calculada usando diferentes aproximaciones químicas para $t = 5$ ms	104
<i>Figura 4.12.</i>	Concentración de NO (ppm) calculada usando diferentes aproximaciones químicas para $t = 10$ ms	105
<i>Figura 4.13.</i>	Concentración de NO (ppm) calculada usando diferentes aproximaciones químicas para $t = 15$ ms	105
<i>Figura 4.14.</i>	Evolución del dosado relativo local (izq.) y de la temperatura (der.) en función del tiempo de combustión	107
<i>Figura 4.15.</i>	Evolución de la concentración de NO y CO (ppm) para diferentes valores de t_{comb}	107
<i>Figura 4.16.</i>	Evolución del dosado relativo local (izq.) y de la temperatura (der.) en función de los tiempos de combustión y de dilución	108
<i>Figura 4.17.</i>	Evolución de la concentración de NO (ppm) para diversos valores de t_{comb} y t_{dil} en función del dosado relativo local	109

<i>Figura 4.18.</i>	Evolución de la concentración de NO ₂ (ppm) para diversos valores de t_{comb} y t_{dil} en función del dosado relativo local	110
<i>Figura 4.19.</i>	Evolución de la cantidad de NO (kmol) para diversos valores de t_{comb} y t_{dil} en función del dosado relativo local	111
<i>Figura 4.20.</i>	Evolución de la concentración de CO (ppm) para diversos valores de t_{comb} y t_{dil} en función del dosado relativo local	112
<i>Figura 4.21.</i>	Evolución de la concentración de NO (ppm) en función del dosado relativo de premezcla para $t_{dil} = 1.5$ ms (izq.) y 3 ms (der.)	112
<i>Figura 4.22.</i>	Evolución de la concentración de NO ₂ (ppm) en función del dosado relativo de premezcla para $t_{dil} = 1.5$ ms (izq.) y 3 ms (der.)	113
<i>Figura 4.23.</i>	Evolución de la concentración de CO (ppm) en función del dosado relativo de premezcla para $t_{dil} = 1.5$ ms (izq.) y 3 ms (der.)	113
<i>Figura 4.24.</i>	Evolución de la concentración de NO (ppm) para diversos valores de EGR y para $t = 3$ ms (izq.) y 4.5 ms (der.)	114
<i>Figura 4.25.</i>	Evolución de la concentración de NO ₂ (ppm) para diversos valores de EGR y para $t = 3$ ms (izq.) y 4.5 ms (der.)	114
<i>Figura 4.26.</i>	Evolución de la concentración de N ₂ O (ppm) para diversos valores de EGR y para $t = 3$ ms (izq.) y 4.5 ms (der.)	115
<i>Figura 4.27.</i>	Evolución de la concentración de CO (ppm) para diversos valores de EGR y para $t = 3$ ms (izq.) y 4.5 ms (der.)	115
<i>Figura 4.28.</i>	Distancia de la llama difusiva estequiométrica al inyector (izq.) y evolución del dosado relativo local (der.) para diferentes combustibles	116
<i>Figura 4.29.</i>	Evolución de la concentración de NO y NO ₂ (ppm) para diferentes combustibles	117
<i>Figura 4.30.</i>	Temperatura adiabática de llama y evolución de la concentración de CO (ppm) para diferentes combustibles	118
<i>Figura 4.31.</i>	Temperatura adiabática de llama y evolución del dosado relativo local para el gasoil y diferentes emulsiones gasoil-agua	119
<i>Figura 4.32.</i>	Evolución de la concentración de NO y NO ₂ (ppm) del gasoil y de diferentes emulsiones gasoil-agua	119
<i>Figura 4.33.</i>	Evolución de la concentración de CO del gasoil y de diferentes emulsiones gasoil-agua	120
<i>Figura 4.34.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{comb} = 1.5$ ms	121
<i>Figura 4.35.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{comb} = 3$ ms	122
<i>Figura 4.36.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,CO}$ para $t_{comb} = 1.5$ ms	123
<i>Figura 4.37.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,CO}$ para $t_{comb} = 3$ ms	124
<i>Figura 4.38.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{dil} = 1.5$ ms	124
<i>Figura 4.39.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{dil} = 2.5$ ms	125
<i>Figura 4.40.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{dil} = 5$ ms	125
<i>Figura 4.41.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,CO}$ para $t_{dil} = 1.5$ ms	126
<i>Figura 4.42.</i>	Coeficientes de sensibilidad $C_{j,CO}$ para $t_{dil} = 5$ ms	126
<i>Figura 4.43.</i>	Evolución de la concentración de NO (ppm) para diferentes valores de k_f	128
<i>Figura 4.44.</i>	Cambios relativos en la concentración final de NO en función de k_f	129

Capítulo 5

<i>Figura 5.1.</i>	Estructura del modelo termodinámico de diagnóstico	143
<i>Figura 5.2.</i>	Interacción entre el modelo de emisiones planteado y el modelo termodinámico de diagnóstico	147
<i>Figura 5.3.</i>	Ejemplo de curva de levantamiento de aguja ($L(\theta)$) y fracción de masa de combustible inyectada	148
<i>Figura 5.4.</i>	Desarrollo del chorro diesel y diferentes procesos considerados en el modelo	153
<i>Figura 5.5.</i>	Discretización de los procesos de inyección y combustión y esquema computacional usado para los cálculos cinéticos	154
<i>Figura 5.6.</i>	Evolución de la temperatura (izq.) y de F_r (der.) de los paquetes de combustible	155
<i>Figura 5.7.</i>	Evolución de la concentración de NO (ppm) y NO ₂ (ppm) de los paquetes de combustible	155
<i>Figura 5.8.</i>	Evolución de la concentración de N ₂ O (ppm) y NH ₃ (ppm) de los paquetes de combustible	155
<i>Figura 5.9.</i>	Evolución de la concentración de HCN (ppm) y CH ₄ (ppm) de los paquetes de combustible	156
<i>Figura 5.10.</i>	Evolución de la concentración de CO ₂ (ppm) y H ₂ O (ppm) de los paquetes de combustible	156
<i>Figura 5.11.</i>	Evolución de la concentración de CO (ppm) y SO ₂ (ppm) de los paquetes de combustible	156
<i>Figura 5.12.</i>	Evolución de la concentración de OH (ppm) y HO ₂ (ppm) de los paquetes de combustible	157
<i>Figura 5.13.</i>	Evolución de la concentración de H (ppm) y O (ppm) de los paquetes de combustible	157
<i>Figura 5.14.</i>	Esquema de la instalación experimental	160
<i>Figura 5.15.</i>	Concentración final de NO (ppm) experimental y modelada para $F_{rc} = 1$ y $F_{rc} = 1.02$	163
<i>Figura 5.16.</i>	Concentración final de NO (ppm) experimental y modelada para $F_{rc} = 1.04$ y $F_{rc} = 1.06$	163
<i>Figura 5.17.</i>	Concentración final de NO (ppm) experimental y modelada para $F_{rc} = 1.08$ y $F_{rc} = 1.1$	164
<i>Figura 5.18.</i>	Concentración de NO final (ppm) modelada y experimental en función de la presión de inyección para $F_{rg} = 0.43$ (izq.) y 0.5 (der.)	165
<i>Figura 5.19.</i>	Evolución de presión (bar) (izq.) y de temperatura media (K) (der.) para diferentes presiones de inyección (avance = 0° y $F_{rg} = 0.43$)	165
<i>Figura 5.20.</i>	Evolución de la fracción másica de oxígeno (izq.) y de la temperatura de quemados del paquete de combustible $z = 3$ (der.) para diferentes presiones de inyección (avance = 0° y $F_{rg} = 0.43$)	166
<i>Figura 5.21.</i>	Evolución de la temperatura de quemados de los paquetes de combustible $z = 10$ (izq.) y $z = 17$ (der.) para diferentes presiones de inyección (avance = 0° y $F_{rg} = 0.43$)	166
<i>Figura 5.22.</i>	Concentración de NO final (ppm) modelada y experimental en función del avance a la inyección, para $F_{rg} = 0.43$ (izq.) y 0.5 (der.)	167
<i>Figura 5.23.</i>	Evolución de presión (bar) (izq.) y de temperatura media (K) (der.) para diferentes avances a la inyección ($p_{iny} = 700$ bar y $F_{rg} = 0.43$)	168

<i>Figura 5.24.</i>	Evolución de la fracción másica de oxígeno (izq.) y de la temperatura de quemados del paquete de combustible $z = 3$ (der.) para diferentes avances a la inyección ($p_{iny} = 700$ bar y $F_{rg} = 0.43$)	168
<i>Figura 5.25.</i>	Evolución de la temperatura de quemados de los paquetes de combustible $z = 10$ (izq.) y $z = 17$ (der.) para diferentes avances a la inyección ($p_{iny} = 700$ bar y $F_{rg} = 0.43$)	168
<i>Figura 5.26.</i>	Concentración de NO final (ppm) modelada y experimental en función del dosado relativo global y para valores de avance a la inyección de 0° (izq.) y 10° (der.)	169
<i>Figura 5.27.</i>	Evolución de presión (bar) (izq.) y de temperatura media (K) (der.) para diferentes valores de F_{rg} ($p_{iny} = 700$ bar y avance = 0°)	170
<i>Figura 5.28.</i>	Evolución de la fracción másica de oxígeno (izq.) y de la temperatura de quemados del paquete de combustible $z = 3$ (der.) para diferentes valores de F_{rg} ($p_{iny} = 700$ bar y avance = 0°)	170
<i>Figura 5.29.</i>	Evolución de la temperatura de quemados de los paquetes de combustible $z = 10$ (izq.) y $z = 17$ (der.) para diferentes valores de F_{rg} ($p_{iny} = 700$ bar y avance = 0°)	170
<i>Figura 5.30.</i>	Evolución de la concentración total de NO (ppm) en la cámara de combustión para diferentes valores de F_{rg} ($p_{iny} = 700$ bar y avance = 0°)	171

Lista de Tablas

Capítulo 2

<i>Tabla 2.1.</i>	Contenido típico en nitrógeno de carbones y combustibles destilados	31
<i>Tabla 2.2.</i>	PAH perjudiciales para la salud	38
<i>Tabla 2.3.</i>	PAH mayoritarios emitidos por un motor diesel	38

Capítulo 4

<i>Tabla 4.1.</i>	Base de datos de combustibles	79
<i>Tabla 4.2.</i>	Composición del aire seco	80
<i>Tabla 4.3.</i>	Constantes de ajuste para las reacciones de equilibrio	86
<i>Tabla 4.4.</i>	Coeficientes para el cálculo de $c_{p,i}$ y h_i de las especies consideradas	88
<i>Tabla 4.5.</i>	Coeficientes para el cálculo de $c_{p,f}$ y h_f de los combustibles mostrados en la tabla 4.1	90
<i>Tabla 4.6.</i>	Reacciones consideradas en el mecanismo de reacción y constantes de velocidad en sentido directo	96
<i>Tabla 4.7.</i>	Poder calorífico inferior, masa requerida e inversa del dosado estequiométrico de diferentes combustibles	116
<i>Tabla 4.8.</i>	Poder calorífico inferior, masa requerida e inversa del dosado estequiométrico del gasoil y de las emulsiones	118
<i>Tabla 4.9.</i>	Datos de k_f de las reacciones modificadas	127

Capítulo 5

<i>Tabla 5.1.</i>	Plan de ensayos experimentales	162
<i>Tabla 5.2.</i>	Concentración final de NO (ppm) para diversos ensayos y valores de F_{rc}	163
<i>Tabla 5.3.</i>	Error cuadrático medio (ECM (ppm)) para los diferentes valores de F_{rc}	164

Lista de Símbolos

LATINOS

A	Coeficiente para el cálculo de las constantes de equilibrio (ecuación (4.6)) Factor pre-exponencial de la expresión de Arrhenius (ecuación (2.11)) Superficie (m^2)
a	Coeficiente para el cálculo de la temperatura de paredes (ecuación (5.3)) Coeficiente para el cálculo del calor específico y de la entalpía específica (ecuaciones (4.11), (4.12), (4.13) y (4.14))
B	Coeficiente para el cálculo de las constantes de equilibrio (ecuación (4.6))
b	Coeficiente para el cálculo de la temperatura de paredes (ecuación (5.3))
C	Coeficiente de sensibilidad (ecuaciones (4.40) y (4.41)) Coeficiente para el cálculo de las constantes de equilibrio (ecuación (4.6))
c_m	Velocidad lineal media del pistón (m/s)
c_p	Calor específico a presión constante (kJ/kg/K)
c_v	Calor específico a volumen constante (kJ/kg/K)
D	Coeficiente para el cálculo de las constantes de equilibrio (ecuación (4.6))
d	Diámetro del inyector (m)
d_{eq}	Diámetro equivalente del inyector (m)
E	Coeficiente para el cálculo de las constantes de equilibrio (ecuación (4.6))
E_a	Energía de activación de la expresión de Arrhenius (K) (ecuación (2.11))
F	Dosado absoluto
F_e	Dosado estequiométrico
F_r	Dosado relativo local
F_{rc}	Dosado relativo de combustión
F_{rg}	Dosado relativo global
F_{rp}	Dosado relativo de combustión premezclada
G	Energía libre de Gibbs de una mezcla (kJ/kmol)
g	Energía libre de Gibbs específica de una especie (kJ/kmol)
H	Entalpía (kJ)
h	Coeficiente de película ($W/m^2/K$) Entalpía específica (kJ/kg) Tamaño del paso de integración
I	Número de iteración
J	Matriz jacobiana
K_p	Constante de equilibrio referida a presiones parciales
K_{pf}	Constante de equilibrio de formación referida a presiones parciales
K_c	Constante de equilibrio referida a concentraciones
K_n	Constante de equilibrio referida al número de moles
k	Número de átomos de nitrógeno en un mol de combustible

k_f	Constante de velocidad en sentido directo
k_b	Constante de velocidad en sentido inverso
L	Número de reacciones consideradas Valor instantáneo de levantamiento de aguja
m	Exponente de la temperatura de la expresión de Arrhenius (ecuación (2.11)) Masa (kg) Número de átomos de hidrógeno en un mol de combustible
\dot{m}	Gasto másico (kg/s)
N	Número de especies consideradas
n	Número de átomos de carbono en un mol de combustible Número de moles
p	Número de átomos de oxígeno en un mol de combustible Presión (bar)
p^0	Presión equivalente en pascales a una atmósfera
\bar{p}	Presión media (bar)
p_{iny}	Presión de inyección (bar)
Q	Calor (kJ)
Q_{lib}	Calor liberado en el proceso de combustión (kJ)
q	Velocidad de progreso de una reacción (kmol/m ³ /s)
R	Constante específica de una especie (con subíndice) (kJ/kg/K) Constante universal de los gases (kJ/kmol/K) Velocidad de reacción (kmol/m ³ /s)
s	Número de átomos de azufre en un mol de combustible
T	Temperatura absoluta (K)
T_{ad}	Temperatura adiabática de llama (K)
T_e	Temperatura equivalente (milésima parte de la absoluta) (K)
t	Tiempo (s)
U	Energía interna (kJ)
u	Energía interna específica (kJ/kg) Velocidad axial (m/s)
V	Volumen (m ³)
\bar{V}	Volumen medio (m ³)
\dot{w}	Tasa neta de producción de un compuesto (kmol/m ³ /s)
X	Fracción molar
x	Distancia recorrida por el chorro desde el inyector (m)
Y	Fracción másica

GRIEGOS

Δ	Incremento
ε	Eficiencia de una especie como tercer cuerpo
θ	Ángulo
ν	Coeficiente estequiométrico

ρ	Densidad
τ	Tiempo adimensional

SUBÍNDICES

0	Condiciones en la tobera de inyección
<i>a</i>	Aire
<i>acum</i>	Acumulado
<i>adm</i>	Admisión
<i>atm</i>	Atmosférico
<i>bb</i>	Blow-by
<i>c</i>	Relativo al gas encerrado en la cámara de combustión
<i>cc</i>	Cortocircuito
<i>cil</i>	Cilindro
<i>comb</i>	Relativo al proceso de combustión
<i>cul</i>	Culata
<i>dil</i>	Relativo al proceso de dilución de los productos quemados
<i>eq</i>	Equilibrio
<i>f</i>	Relativo al combustible
<i>fg</i>	Relativo al combustible evaporado y no quemado
<i>fl</i>	Relativo al combustible líquido
<i>i</i>	Relativo a una especie
<i>iny</i>	Relativo a las condiciones en el instante de la inyección
<i>j</i>	Relativo a una reacción
<i>m</i>	Relativo a valores medios
<i>max</i>	Máximo
<i>min</i>	Mínimo
<i>ox</i>	Relativo al oxidante
<i>p</i>	Pared
<i>pis</i>	Pistón
<i>q</i>	Relativo a los productos
<i>ref</i>	Relativo al refrigerante
<i>sq</i>	Relativo a los reactivos
<i>t</i>	Instante de tiempo
<i>z</i>	Relativo a un paquete de combustible

SUPERÍNDICES

0	Relativo a condiciones estándar
---	---------------------------------

ABREVIATURAS

aSOI	Después del inicio de la inyección
aTDC	Después del punto muerto superior
AVE	Apertura de la válvula de escape
bTDC	Antes del punto muerto superior
CFD	Código fluido-dinámico computacional
CVA	Cierre de la válvula de admisión
$dFQL$	Derivada de la fracción de calor liberado
ECM	Error cuadrático medio
EGR	Gas de escape recirculado
EOI	Final del proceso de inyección
ETBE	Etil-terc-butiléter
FQL	Fracción de calor liberado
HCCI	Autoencendido por compresión de carga homogénea
HC's	Hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados
ISF	Fracción insoluble de las partículas
MCIA	Motor de combustión interna alternativo
MEC	Motor de encendido por compresión
MEP	Motor de encendido provocado
MTBE	Metil terc-butil éter
PM	Peso molecular (kg/kmol)
PCI	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
p_{me}	Presión media efectiva (bar)
ppm	Partes por millón
RGF	Gas residual
rpm	Revoluciones por minuto
SNCR	Reducción selectiva no catalítica
SOC	Inicio del proceso de combustión
SOF	Fracción orgánica soluble de las partículas
SOI	Inicio del proceso de inyección
TDC	Punto muerto superior
TM	Tiempo de mezcla (s)

COMPUESTOS Y ELEMENTOS QUÍMICOS

Ar	Argón
C	Carbono
CH ₂ HCO	Radical viniloxi
CH ₂ O	Formaldehído

CH ₃	Radical metilo
CH ₃ O	Radical metoxi
CH ₄	Metano
CH ₄ O	Metanol
CN	Radical cianilo
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COS	Sulfuro de carbonilo
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₂ H ₃	Radical vinilo
C ₂ H ₄	Etileno
C ₂ H ₆	Etano
C ₂ H ₆ O	Etanol
C ₃ H ₈	Propano
C ₄ H ₁₀	Butano
C ₅ H ₁₂ O	MTBE
C ₆ H ₆	Benceno
C ₆ H ₁₄ O	ETBE
C ₇ H ₁₆	n-heptano
C ₈ H ₁₈	Iso-octano
C _{10.61} H _{21.46} O _{0.387} N _{0.008} S _{0.0012}	E-Diesel E10
C _{14.69} H _{28.8} O _{0.096} N _{0.012} S _{0.0017}	Gasoil de referencia
C _{18.010} H _{34.872} O ₂	Metiléster de aceite de palma
C _{18.808} H _{35.031} O ₂	Metiléster de aceites usados
C _{18.809} H _{34.579} O ₂	Metiléster de aceite de soja
C _{18.911} H _{34.778} O ₂	Metiléster de aceite de girasol
C _{18.947} H _{35.196} O ₂	Metiléster de aceite de colza
C _{19.911} H _{36.778} O ₂	Etiléster de aceite de girasol
H	Hidrógeno atómico
HCN	Cianuro de hidrógeno
HCO	Radical formilo
HO ₂	Radical hidropoxo
HS	Radical mercapto
H ₂	Hidrógeno molecular
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
M	Tercer cuerpo
N	Nitrógeno atómico
NCO	Radical isocianato

NH ₃	Amoniaco
NH ₂	Radical amino
NH	Radical imido
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
N ₂	Nitrógeno molecular
N ₂ O	Óxido nitroso
O	Oxígeno atómico
OH	Radical hidroxilo
O ₂	Oxígeno molecular
S	Azufre
SO	Monóxido de azufre
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₃	Trióxido de azufre
S ₂	Azufre diatómico
X	Símbolo químico genérico de una especie

Capítulo 1

Introducción

Contenido

1.1. Justificación	3
1.2. Antecedentes	5
1.3. Objetivos	7
1.4. Metodología	8
1.5. Desarrollo del documento	9
1.6. Referencias bibliográficas	10

1.1. Justificación

En los últimos años la presencia de automóviles propulsados por motores diesel en el parque automovilístico europeo ha alcanzado niveles históricos, representando cerca del 70 % de las ventas de coches en España en el último año [1], situándose por tanto muy por encima de los que utilizan gasolina como combustible. La razón de este hecho radica en el bajo precio del gasóleo (menor gravamen fiscal) y a la mayor eficiencia de los motores diesel (lo que implica una menor emisión de CO_2 frente a la que producen los motores de gasolina), hechos que han favorecido el desarrollo y optimización de dichos motores. Sin embargo, el sector automovilístico se enfrenta a normativas anticontaminantes cada vez más estrictas, siendo los óxidos de nitrógeno (NO_x) y las partículas las principales emisiones reguladas de los motores diesel. Esto último ha promovido el desarrollo de técnicas de reducción de emisiones que afectan tanto al proceso de combustión (sistemas de inyección de alta presión con control flexible, recirculación de gases de escape (EGR), autoencendido por compresión de carga homogénea (combustión HCCI, *Homogeneous Charge Compression Ignition*), etc.), como a las especies contaminantes una vez se han formado, es decir, actuando en el sistema de escape (catalizadores DeNO_x , trampas de partículas, etc.). No obstante, resulta necesario además disponer de modelos teóricos que permitan mejorar el conocimiento sobre los complejos fenómenos físicos y químicos que conducen a la formación de especies contaminantes, posibilitando así el establecimiento de relaciones causa-efecto entre las condiciones operativas del motor y el nivel de emisiones, y que contribuyan en el diseño y optimización de los actuales y futuros motores de combustión interna alternativos (MCIA), minimizando la realización de costosos y laboriosos ensayos experimentales y, en determinadas ocasiones, evitando el sobrecoste derivado del empleo de sistemas de post-tratamiento. Para corroborar el interés que este tipo de herramientas computacionales ha adquirido actualmente en el mundo científico, el histograma de la figura 1.1 representa el número de artículos que aparecen desde 1994 en el *ISI Web of Knowledge* [2] relacionados con el modelado de NO_x (por ser éste el compuesto contaminante que más exhaustivamente se ha estudiado en este trabajo) y del proceso de combustión en motores diesel.

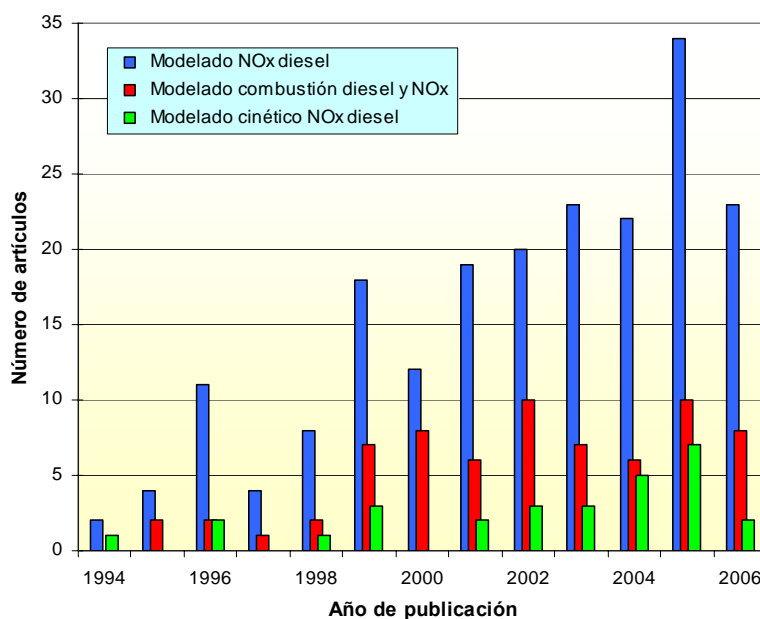


Figura 1.1. Número de artículos relacionados con la tesis doctoral publicados en los últimos años

Una de las hipótesis más utilizadas en los modelos teóricos que simulan la formación y destrucción de contaminantes en MCIA es asumir que la composición de todas o algunas de las especies presentes en el interior de la cámara de combustión para unas condiciones termodinámicas determinadas es la correspondiente al equilibrio químico, debido a que las altas temperaturas locales alcanzadas provocan que las reacciones químicas ocurran muy rápidamente. Sin embargo, el tiempo de residencia del gas a elevadas temperaturas en el interior del cilindro de un motor no es suficiente para alcanzar los valores del equilibrio químico, de modo que la composición resultante está determinada por las velocidades de las reacciones químicas involucradas. Este hecho es incluso más notable en los modernos motores diesel de inyección directa, los cuales incluyen estrategias para reducir emisiones (altas presiones de inyección y de sobrealimentación, inyecciones múltiples, EGR, etc.) que provocan procesos de combustión muy rápidos debido a la mejora en los procesos de atomización y evaporación del combustible, así como en los procesos de mezcla con el aire. Por lo tanto, es imprescindible la consideración de un esquema cinético más o menos detallado para estimar de forma más fiable la formación y destrucción de las especies contaminantes en motores diesel. Como se puede observar en la figura 1.1, a pesar del elevado número de trabajos desarrollados para simular el proceso de formación de contaminantes en motores diesel, todavía son pocos los que se apoyan en el análisis de la cinética de reacción que gobierna la formación de dichos contaminantes, siendo éste el principal objetivo del trabajo plasmado en esta tesis doctoral, principalmente en lo relativo a NO_x .

En la mayoría de los casos, ni los modelos de equilibrio ni los basados en esquemas cinéticos consideran los procesos fluidodinámicos implicados durante el desarrollo del chorro de combustible diesel una vez inyectado, debido a la complejidad de algunos fenómenos que tienen lugar durante el proceso de inyección-combustión. Sin embargo, las medidas experimentales basadas en técnicas de diagnóstico óptico obtenidas por Dec [3] han proporcionado una interpretación detallada de la evolución espacio-temporal del chorro diesel, permitiendo establecer una mejor relación entre los mencionados procesos fluidodinámicos y los mecanismos cinéticos que controlan la formación de contaminantes. Dicha información ha sido utilizada en el presente trabajo para, por un lado, relacionar los procesos químicos con el desarrollo temporal del chorro gaseoso diesel, y por otro, para evitar la consideración detallada del complejo y poco conocido proceso de oxidación del combustible.

Los modelos cinético-químicos son muy útiles para, bajo condiciones bien controladas, simular los procesos de combustión de diferentes hidrocarburos. Sin embargo, los motores diesel no presentan un sistema de combustión bien controlado localmente, debido, entre otras causas, a la gran variedad de hidrocarburos de los que está compuesto el combustible diesel, a la no uniformidad en las condiciones de temperatura y de mezcla locales (como consecuencia de un reparto de combustible no homogéneo ni espacial ni temporalmente, y de las complicadas geometrías de las cámaras de combustión), y a los complicados procesos de inyección de combustible. Por todas estas razones, la combustión diesel es un complejo proceso heterogéneo cuya simulación teórica para la predicción de contaminantes requiere una detallada discretización espacio-temporal del proceso de combustión (modelos multidimensionales o códigos CFD), o bien suponer una serie de hipótesis que permitan el uso de variables integradas, tales como aquellas procedentes de la medida de la señal de presión instantánea en la cámara de combustión (principalmente la ley de calor

liberado, FQL), siendo este último método el empleado en esta tesis doctoral. Como los ficheros de entrada al modelo desarrollado (capítulo 5) están basados en variables instantáneas medidas experimentalmente (presión en cámara y levantamiento de aguja del inyector) y en aquellas procedentes de un procedimiento termodinámico de diagnóstico (temperatura media del gas en la cámara de combustión y FQL), otra de las ventajas de dicho modelo es que puede ser empleado en un amplio rango de tamaños de motor diesel (ligeros y pesados) y de condiciones operativas (régimen, carga, tasa de inyección, etc.), ya que no requiere el empleo de parámetros geométricos específicos del motor (geometría de la cámara de combustión, tipo de inyector, número de orificios del inyector, etc.). El empleo de leyes fenomenológicas sencillas, sobre todo en lo relativo al proceso de mezcla combustible-aire, también ha permitido considerar un mecanismo cinético de reacción más extenso que los habitualmente empleados para modelar las emisiones de CO, y principalmente de NO_x, en motores diesel, ya que el tiempo de cálculo computacional no supone un limitante importante. Además, en este trabajo se ha dotado al código de un carácter multizona, dividiendo para ello el proceso de inyección de combustible en una serie de paquetes de igual masa con el objetivo de que cada uno de estos paquetes tenga una evolución independiente tanto de temperatura como de mezcla con el aire, considerando así la heterogeneidad que caracteriza el proceso de combustión diesel.

1.2. Antecedentes

El Grupo de Combustibles y Motores (GCM) de la E.T.S.I. Industriales de la Universidad de Castilla - La Mancha trabaja desde su origen principalmente en el estudio de los procesos de combustión y emisión de contaminantes en MCIA, especialmente en motores diesel, desarrollando herramientas con capacidad tanto predictiva como de diagnóstico. La tesis doctoral que aquí se presenta tiene como principales puntos de partida dos trabajos realizados por investigadores del grupo GCM, tal y como puede observarse en el esquema representado en la figura 1.2, en la que se muestran enmarcados en azul los trabajos ya realizados, en rojo el trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral, y en amarillo las tesis doctorales actualmente en proceso de elaboración. El primero de ellos es la tesis doctoral realizada por J. J. Hernández [4], director de este trabajo, el cual desarrolló una primera versión de un modelo que permite la simulación de los procesos de formación y emisión de contaminantes gaseosos en motores diesel basándose en planteamientos cinético-químicos, pero sin describir la heterogeneidad de la combustión en dichos motores ni emplear leyes fenomenológicas para analizar el proceso de mezcla combustible-aire. Dicho trabajo también ha sido utilizado, por un lado, para la realización de otra tesis doctoral [5], defendida en el año 2006 y que emplea el modelo de equilibrio descrito en [4] para estudiar el comportamiento del gas de gasificación de biomasa en procesos de combustión, y por otro lado, en otra tesis doctoral actualmente en fase de elaboración que estudia los posibles combustibles sustitutos del gasoil y los procesos cinético-químicos que tienen lugar durante el proceso de autoignición de dicho combustible para su aplicación en procesos de combustión HCCI [6]. Otro de los trabajos derivados del de Hernández, y que también ha sido utilizado en esta tesis doctoral, es el Proyecto Fin de Carrera presentado por J. J. Expósito [7], en el que se estudian diversos métodos matemáticos de resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales rígidos resultantes de considerar esquemas cinéticos para la determinación de la evolución de especies. Dicho Proyecto Fin de Carrera ha sido utilizado en el capítulo 4 de este documento para seleccionar el método numérico más apropiado para el problema cinético propuesto.

La segunda fuente de la que se alimenta el presente trabajo es la tesis doctoral realizada por O. Armas [8], basada en trabajos previos realizados en el Departamento de Máquinas y Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia, que desarrolló un modelo termodinámico de diagnóstico del proceso de combustión en motores diesel de inyección directa. Este modelo permite, a través de la medida experimental de la presión instantánea en el interior de la cámara de combustión del motor, calcular variables tan importantes como la fracción de calor liberado, la temperatura media del gas o la temperatura de reactivos, variables consideradas como datos de partida en el modelo de emisiones desarrollado en esta tesis doctoral (capítulo 5). Dicho trabajo también está siendo utilizado en una tesis doctoral en curso cuyo principal objetivo es el desarrollo de un modelo termodinámico de diagnóstico de dos zonas para su aplicación en motores diesel con estrategias de inyección flexibles (tesis doctoral de M. Padilla) y que posibilite el diagnóstico de un proceso de combustión que combine la tradicional combustión por difusión con el novedoso proceso HCCI. La mayor generalidad del modelo de diagnóstico que se está elaborando en dicha tesis doctoral aportará los datos de entrada necesarios para aplicar en el futuro el modelo de emisiones planteado en este trabajo a los nuevos motores diesel con estrategias de inyección flexibles. La citada relación futura entre ambos modelos se esquematiza en la figura 1.2 por medio de una línea verde discontinua.

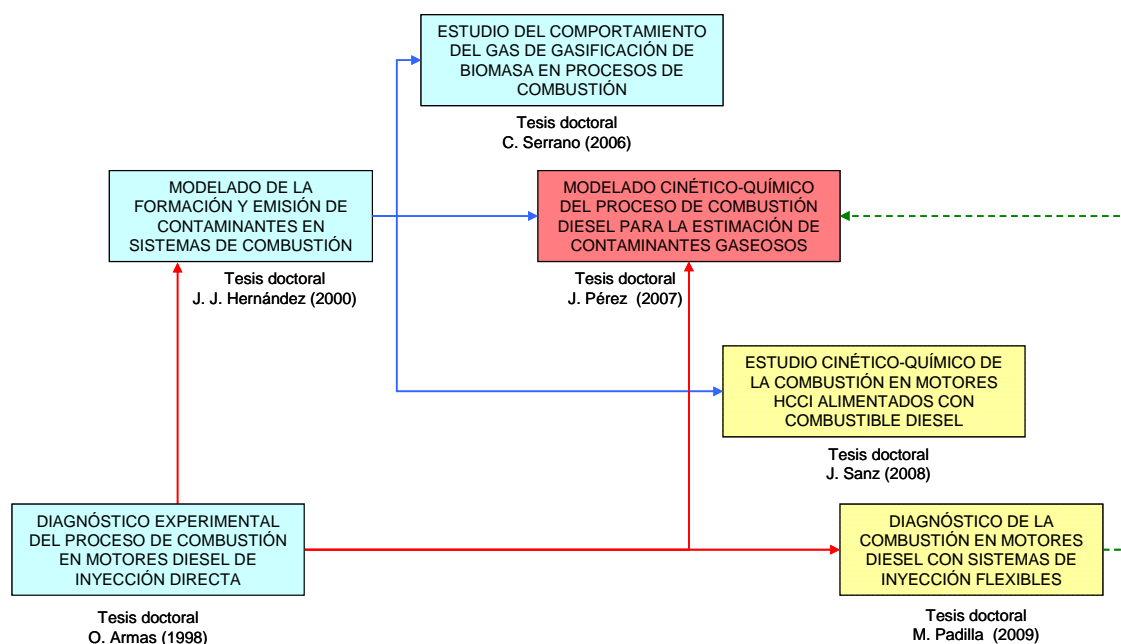


Figura 1.2. Esquema de los trabajos del grupo GCM relacionados con la tesis doctoral

Esta tesis doctoral complementa otros trabajos que se están realizando o se han realizado dentro de la línea de investigación del grupo GCM centrada en el estudio de la composición, morfología y distribución de tamaños de las partículas diesel, mostrados en las referencias [9][10][11], y en la especiación de hidrocarburos gaseosos en motores diesel [12], dada la importancia que las especies oxigenadas (cuya reactividad puede ser importante para la producción de *smog* fotoquímico) pueden tener en el caso del uso de biocombustibles.

1.3. Objetivos

A continuación se enumeran los principales objetivos perseguidos con la realización de esta tesis doctoral:

- Mejorar el modelo de emisiones gaseosas, principalmente de NO_x , para motores diesel de inyección directa realizado en la tesis doctoral de J. J. Hernández [4], dotándolo de un carácter multizona para considerar así la heterogeneidad que caracteriza el proceso de combustión diesel, y mantener la versatilidad mostrada en la versión anterior del modelo. Dicha versatilidad implica que se pueda modificar fácilmente el número de especies y/o reacciones químicas consideradas para estimar la composición del gas quemado, para así facilitar su adaptación futura al análisis de partículas diesel y de hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados, y al empleo de combustibles alternativos.
- Simular los fenómenos químicos que ocurren durante el proceso de combustión diesel, teniendo en cuenta además ecuaciones fenomenológicas simples para la descripción del proceso de mezcla del combustible con el aire, permitiendo así el análisis del efecto sobre las emisiones gaseosas de variables locales tan importantes en procesos de combustión difusivos como son la relación combustible/aire tanto previa al proceso de combustión como durante la posterior dilución del gas quemado con el aire en exceso remanente en la cámara. Cabe señalar que debido a la menor precisión con la que se ha efectuado el modelado del CO, las conclusiones más relevantes derivadas del estudio anteriormente indicado se corresponden con la emisión de NO_x .
- Estudiar con detalle la cinética asociada a la formación de NO_x , realizando además estudios paramétricos que permitan evaluar, por un lado, bajo qué condiciones la hipótesis de equilibrio químico puede ser válida para estimar la composición de dichos productos, y por otro lado, para analizar el efecto de determinadas condiciones operativas (EGR, empleo de biocombustibles, etc.) sobre la cinética de formación de dichas especies.
- Evaluar la influencia de la presión de inyección, el avance a la inyección y el grado de carga en las emisiones, principalmente de NO_x , y en las condiciones locales (dosado relativo local y temperatura) existentes instantáneamente en el interior de la cámara de combustión de un motor diesel de inyección directa monocilíndrico. Este estudio puede aportar pautas a seguir en el diseño y optimización de futuros motores diesel de inyección directa.

Los objetivos anteriormente descritos también conllevan la validación del modelo de emisiones desarrollado mediante la comparación de los resultados con los obtenidos experimentalmente en un banco de ensayos de motor. El modelado de la emisión de CO se ha efectuado únicamente considerando la disociación de las moléculas de CO_2 y la oxidación parcial de hidrocarburos de cadena corta sin quemar, como es el caso del metano y el etileno, ya que no se ha tenido en cuenta un esquema cinético completo para analizar la oxidación del combustible. Debido a que la formación de CO en motores diesel depende en gran medida de la oxidación parcial de dicho combustible en zonas localmente ricas, la emisión modelada de CO presenta diferencias importantes con los resultados experimentales del motor ensayado (capítulo 5), en el que los fenómenos de oxidación parcial pueden ser más importantes que la disociación de CO_2 . No obstante, es de esperar que las mejoras en los procesos de

mezcla provocadas por las nuevas estrategias de inyección causen que la mayoría del CO emitido por los actuales y futuros motores diesel se deba en mayor medida a la disociación de CO_2 , por lo que el modelo propuesto presentaría una mayor capacidad de predicción de esta especie.

Conviene aclarar en este apartado que no es objetivo de este trabajo la realización de un modelo predictivo “puro”, sino más bien disponer de una herramienta sencilla que permita mejorar el conocimiento sobre los procesos de formación y emisión de contaminantes en motores diesel.

1.4. Metodología

Para cumplir con los objetivos marcados, en la figura 1.3 se muestra un esquema de la metodología que se ha empleado para el desarrollo de la tesis doctoral. Las etapas enmarcadas en el recuadro amarillo con línea discontinua se corresponden con el trabajo realizado en esta tesis, mientras que las flechas indican la interacción entre los distintos módulos existentes.

Los resultados proporcionados por el modelo de equilibrio han sido empleados como condición inicial para la ejecución del modelo cinético, siendo el objetivo de ambos modelos simular las condiciones locales existentes en una pequeña región de la cámara de combustión. El paquete informático comercial CHEMKIN III [13], de reconocido prestigio en el campo de la combustión y empleado para la simulación de procesos cinético-químicos, ha sido utilizado tanto en el modelo de equilibrio, para obtener los datos termoquímicos necesarios, como en el modelo cinético, realizando un análisis de sensibilidad para evaluar las reacciones más importantes del mecanismo cinético propuesto en el capítulo 4 en los procesos de formación y destrucción de NO y CO.

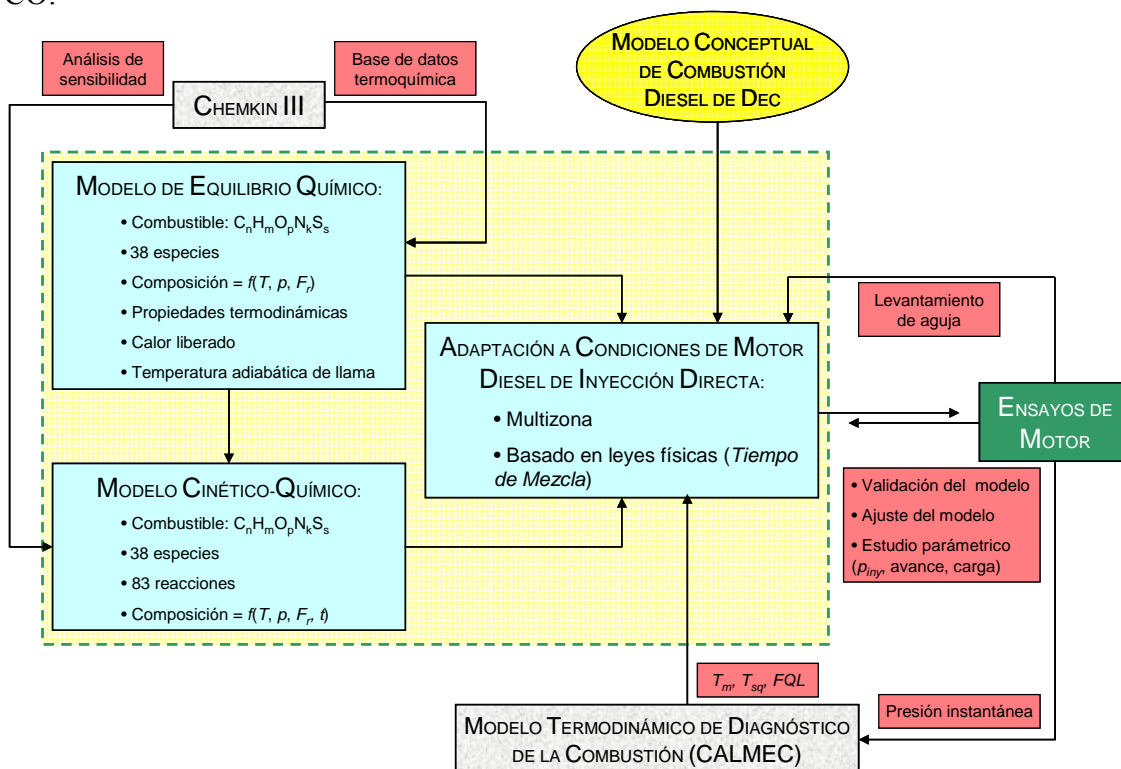


Figura 1.3. Metodología seguida en el desarrollo de la tesis doctoral

La adaptación a las condiciones existentes en un motor diesel de inyección directa se ha efectuado mediante una adecuada combinación de los dos modelos anteriores junto con un modelo termodinámico de diagnóstico (que proporciona los valores instantáneos de presión, fracción de calor liberado, temperatura media del gas en la cámara y temperatura de reactivos), la información fenomenológica aportada por el modelo conceptual de combustión diesel de Dec [3], y teniendo en cuenta leyes físicas basadas en la teoría de chorros gaseosos turbulentos de Spalding para simular la ley de mezcla del combustible gaseoso con el aire que le rodea (tanto previo como posterior a la combustión). Dicha ley de mezcla se ha establecido empleando un parámetro denominado *tiempo de mezcla* y definido inicialmente en el trabajo de Arrègle y col. [14][15]. Además, el modelo utiliza el fichero temporal de levantamiento de aguja obtenido experimentalmente en los ensayos de motor, los cuales permiten a su vez la validación del modelo a través de la comparación entre los resultados de concentración final de NO obtenidos con dicho modelo y los medidos experimentalmente.

La estructura autónoma del modelo desarrollado, que se alimenta principalmente por medio de una serie de ficheros obtenidos a partir de la medida de un conjunto de variables durante el ensayo del motor en banco, permite estudiar de forma sistemática el efecto de diferentes parámetros (presión de inyección, grado de carga, avance a la inyección) sin necesidad de manejar un código excesivamente complejo.

1.5. Desarrollo del documento

La presente tesis doctoral se ha estructurado en 6 capítulos. El segundo de ellos, denominado “El proceso de combustión diesel y sus emisiones gaseosas”, se centra en explicar de forma esquemática los fenómenos que tienen lugar durante el heterogéneo proceso de combustión diesel, utilizando para ello el clásico diagrama en el que se compara la evolución temporal de la tasa de inyección y la de liberación de calor, y se indican las diferentes fases de dicho proceso, como son el tiempo de retraso, la combustión premezclada o la combustión por difusión. Asimismo, se resume el modelo conceptual de combustión diesel desarrollado por Dec [3], que será utilizado como base para el desarrollo del modelo cinético-químico adaptado a condiciones de motor diesel descrito en el capítulo 5. El resto del capítulo 2 se centra en estudiar los mecanismos de formación y destrucción de los contaminantes más importantes emitidos por un motor diesel, especialmente de los óxidos de nitrógeno, realizando para ello una extensa revisión bibliográfica que ha permitido elaborar el esquema cinético presentado en el capítulo 4.

En el capítulo 3, que lleva por título “Revisión bibliográfica sobre el modelado de emisiones de NO_x y CO en motores diesel”, se indican las diferentes metodologías para abordar el modelado del proceso de combustión diesel, como son los modelos enfocados desde un punto de vista termodinámico, fenomenológico o fluido-dinámico, indicando además los ejemplos más representativos encontrados en bibliografía. No obstante, el principal objetivo de este capítulo es realizar un estudio bibliográfico acerca de las diferentes aproximaciones existentes para el cálculo de la evolución de la concentración de NO y CO, como son el equilibrio químico, la hipótesis de equilibrio parcial y de estado estacionario, correlaciones semiempíricas o esquemas cinéticos reducidos. Asimismo, se resumen los modelos más importantes encontrados en bibliografía que utilizan cada una de estas aproximaciones.

En el capítulo 4 se explican con detalle los modelos de equilibrio químico y cinética-química local desarrollados en este trabajo y que son requeridos por el modelo adaptado a condiciones de motor (capítulo 5) para el cálculo de la evolución temporal de la concentración de contaminantes gaseosos emitidos por un motor diesel. El modelo de equilibrio permite el cálculo de la composición en equilibrio de una mezcla para unas condiciones de presión y temperatura determinadas, estimar sus propiedades y resolver los balances térmicos de los que se obtienen propiedades tan importantes como el calor liberado o la temperatura adiabática de llama. El modelo cinético-químico se desarrolla debido a la poca precisión que presenta la hipótesis de equilibrio en el cálculo de especies minoritarias. Además, y a través de un estudio paramétrico, se analizan las condiciones locales que favorecen la formación de NO_x y CO , y se evalúa la capacidad que algunas técnicas implementadas en motores diesel tienen para reducir dichas especies. Para finalizar este capítulo se realiza un análisis de sensibilidad con el paquete informático CHEMKIN III con el fin de conocer cuáles son las reacciones del mecanismo cinético más importantes en los procesos de formación y destrucción de NO y CO , y para evaluar el efecto de las incertidumbres en los valores de las constantes cinéticas de dichas reacciones sobre la evolución instantánea de dichas especies.

El capítulo 5 describe la adaptación del modelo cinético-químico y de equilibrio explicados en el capítulo 4 a condiciones operativas de un motor diesel, detallando las hipótesis asumidas, los ficheros de entrada necesarios y la estructura del modelo. También se describe brevemente el modelo termodinámico de diagnóstico que permite el cálculo de algunos de dichos ficheros de entrada. Finalmente, se muestra la validación experimental realizada en un motor diesel de inyección directa monocilíndrico y se observa el efecto que diversos parámetros de motor, como la presión de inyección, el avance a la inyección o el grado de carga, tienen sobre la formación y destrucción de NO .

El capítulo 6 resume las principales conclusiones de este trabajo y se proponen trabajos futuros para la mejora y extensión del modelo desarrollado. El documento finaliza con dos anexos en los que se muestran las ecuaciones a resolver tanto en el modelo de equilibrio como en el de cinética-química, y se exponen las correlaciones habitualmente empleadas para el cálculo de las constantes cinéticas de las reacciones que componen el mecanismo cinético según diversas fuentes bibliográficas. Dicha información muestra las grandes incertidumbres existentes entre los datos cinéticos propuestos por diversos autores, dificultando así la correcta selección de los mismos.

1.6. Referencias bibliográficas

- [1] PriceWaterHouseCoopers. Nota de prensa. 2006.
- [2] Institute for Scientific Information (ISI). Web of Science V 5.0. <http://portal.isiknowledge.com/>.
- [3] Dec, J.E. "Conceptual model of DI Diesel combustion based on laser-sheet imaging". *SAE Technical Paper 970873*. 1997.
- [4] Hernández, J.J. "Modelado de la formación y emisión de contaminantes en sistemas de combustión". *Tesis doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia. 2000.

- [5] Serrano, C. “Estudio del comportamiento del gas de gasificación de biomasa en procesos de combustión”. *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2006.
- [6] Hernández, J.J., Lapuerta, M., Sanz, J., Benajes, J. “Selection of a surrogate fuel kinetic mechanism to be used in Diesel HCCI modelling”. *11th International Conference on Numerical Combustion (SIAM)*. Granada (Spain). 2006.
- [7] Expósito, J.J. “Métodos numéricos para la resolución de problemas cinético-químicos en procesos de combustión”. *Proyecto Fin de Carrera*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2003.
- [8] Armas, O. “Diagnóstico experimental del proceso de combustión en motores Diesel de inyección directa”. *Tesis doctoral*. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV 98.2207. 1998.
- [9] Ballesteros, R. “Análisis experimental de las emisiones de partículas de un motor Diesel con combustibles convencionales y alternativos”. *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2002.
- [10] Martos, F.J. “Caracterización morfológica de las partículas diesel”. *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2006.
- [11] Gómez, A. “Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica”. *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2006.
- [12] Ballesteros, R., Hernández, J.J., Lyons, L.L., Tapia, A. “Speciation of Diesel exhaust hydrocarbons emissions using biofuels on an automotive engine”. *THIESEL 2006 Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines*. 2006.
- [13] Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., Coltrin, M.E., Grcar, J.F., Meeks, E., Moffat, H.K., Lutz, A.E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M.D., Warnatz, J., Evans, G.H., Larson, R.S., Mitchell, R.E., Petzold, L.R., Reynolds, W.C., Caracotsios, M., Stewart, W.E., Glarborg, P., Wang, C., Adigun, O., Houf, W.G., Chou, C.P., Miller, S.F. “CHEMKIN Collection, Release 3.7.1”. *Reaction Design, Inc.*, San Diego, CA. 2003.
- [14] Arrègle, J., López, J.J., García, J.M., Fenollosa, C. “Development of a zero-dimensional Diesel combustion model. Part 1: Analysis of the quasi-steady diffusion combustion phase”. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 1301-1317. 2003.
- [15] Arrègle, J., López, J.J., García, J.M., Fenollosa, C. “Development of a zero-dimensional Diesel combustion model. Part 2: Analysis of the transient, initial and final diffusion combustion phases”. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 1319-1331. 2003.

Capítulo 2

El proceso de combustión diesel y sus emisiones gaseosas

Contenido

2.1. Descripción del proceso de combustión diesel	15
2.1.1. Descripción global del proceso de combustión diesel	15
2.1.2. Descripción fenomenológica del proceso de combustión diesel	17
2.2. Conceptos básicos de equilibrio químico y cinética-química	19
2.2.1. Introducción	19
2.2.2. Fundamentos de equilibrio químico	20
2.2.3. Fundamentos de cinética-química	22
2.3. Emisiones contaminantes	26
2.3.1. Introducción	26
2.3.2. Óxidos de nitrógeno (NO_x)	27
2.3.2.1. Óxido nítrico (NO)	27
2.3.2.2. Dióxido de nitrógeno (NO_2)	32
2.3.2.3. Óxido nitroso (N_2O)	32
2.3.3. Monóxido de carbono (CO)	34
2.3.4. Óxidos de azufre (SO_x)	35
2.3.5. Hidrocarburos sin quemar (HC's)	37
2.4. Resumen	39
2.5. Referencias bibliográficas	40

2.1. Descripción del proceso de combustión diesel

2.1.1. Descripción global del proceso de combustión diesel

El objetivo de cualquier motor de combustión interna alternativo (MCIA) es transformar en energía mecánica la energía liberada en el proceso de combustión que tiene lugar en su interior, consistente en la reacción química de oxidación (reacción exotérmica) entre el combustible utilizado y, en general, el oxígeno del aire. Los dos tipos de procesos de combustión que pueden tener lugar en MCIA son la combustión *premezclada* y la combustión *por difusión*, siendo el análisis de ésta última el objetivo de la presente tesis doctoral. El primero de estos procesos, representativo de la combustión en un motor de encendido provocado (MEP) o en motores funcionando en condiciones HCCI, se caracteriza por el elevado tiempo del cual dispone el combustible para vaporizarse y mezclarse con el oxidante, de forma que en cualquier punto de la cámara de combustión existe una mezcla homogénea de ambos reactivos. Sin embargo, el proceso de combustión en motores de encendido por compresión (MEC) se produce mayoritariamente por difusión, que por su carácter heterogéneo es mucho más complicado de estudiar. A diferencia de lo que ocurre en MEP, la ausencia de un agente exterior (bujía) que provoque el encendido del combustible tiene como consecuencia la aparición de varios frentes de llama difusivos, dispersos por toda la cámara, de características muy diferentes, tanto en lo referente a la relación combustible/oxidante previa a la combustión como a la composición del gas quemado resultante. Además, el proceso de dilución de los productos de la combustión con el aire en exceso también presenta una gran heterogeneidad, debido al enorme rango de composiciones existente. La formación y emisión de contaminantes en estos equipos está dominada por las condiciones locales, siendo la cantidad medida en el escape de una determinada especie el resultado del balance entre las reacciones de formación y destrucción que ocurren en las diferentes zonas de la cámara.

Tradicionalmente, la forma de analizar la evolución del proceso de combustión en motores diesel se ha efectuado comparando la evolución temporal de la masa de combustible inyectada por unidad de tiempo (habitualmente calculada a partir de la señal de levantamiento de aguja), con la fracción de calor liberado por unidad de tiempo (FQL , calculada a partir de la medida de la presión instantánea en el cilindro) o su derivada ($dFQL$). El cálculo de la FQL o la $dFQL$ está basado en la aplicación de la primera ley de la termodinámica al volumen de gas encerrado en el cilindro en cada instante de tiempo [1]. La figura 2.1 muestra como ejemplo la tasa de inyección y la $dFQL$ para un motor diesel de automoción.

Después de que el combustible haya sido inyectado a través de los orificios del inyector en forma de chorro líquido y a muy alta presión en el interior de la cámara de combustión, normalmente en las proximidades del punto muerto superior (TDC, *Top Dead Centre*), ocurren las siguientes etapas:

- Fase 0: *Tiempo de retraso*. Es la fase comprendida entre el inicio del proceso de inyección (SOI, *Start of Injection*) y el de combustión (SOC, *Start of Combustion*) (éste último identificado por el comienzo de la liberación de calor), durante la cual el combustible sufre una serie de procesos físicos, como son la atomización del chorro líquido y la evaporación del combustible atomizado, para

finalizar con el englobamiento del aire encerrado en la cámara de combustión. Puesto que la atmósfera dentro de la cámara de combustión contiene oxígeno, la mezcla combustible/aire formada no es estable, y en el seno de la misma comienzan a producirse prerreacciones químicas de baja intensidad que provocan la descomposición de las moléculas de combustible en cadenas de hidrocarburos más cortas, así como la formación de radicales libres que conducen al autoencendido espontáneo de la mezcla, es decir, a la aparición de una zona de reacción altamente exotérmica en el chorro que define el inicio de la combustión. La oxidación de las primeras porciones de combustible provoca un aumento de presión y temperatura en la cámara, reduciéndose así el tiempo necesario para que el resto de combustible inyectado sufra el mismo proceso.

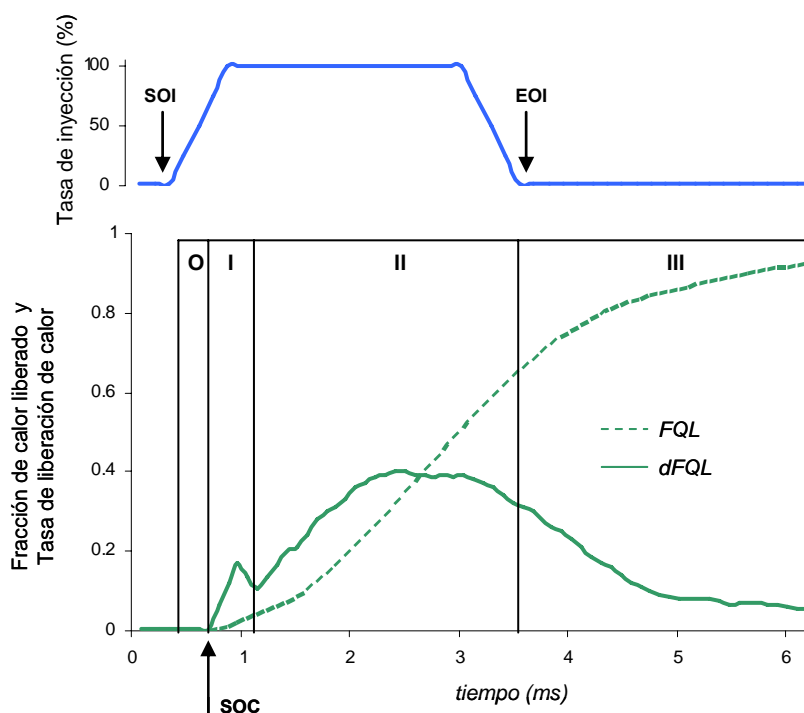


Figura 2.1. Diagrama típico de tasa de inyección, fracción de calor liberado (FQL) y tasa de liberación de calor ($dFQL$) para un motor diesel de inyección directa

- Fase I: *Combustión premezclada*. En esta fase, que tiene un carácter fuertemente no estacionario, la oxidación del combustible (que se ha mezclado con el aire durante el tiempo de retraso de forma que la relación combustible/aire está entre los límites de inflamabilidad) ocurre muy rápidamente. Debido a esto, la forma característica de la ley de liberación de calor durante esta etapa ($dFQL$) es un perfil casi triangular con un máximo y una caída a un mínimo relativo donde se suele definir el final del proceso de combustión premezclada. Cabe destacar que las altas presiones de sobrealimentación empleadas actualmente en los motores diesel, así como las elevadas presiones de inyección proporcionadas por los sistemas *common-rail*, provocan una disminución considerable en el tiempo de retraso, siendo cada vez menos importante esta fase en los motores diesel turboalimentados modernos. Sin embargo, y aunque no es objetivo de esta tesis doctoral, con las nuevas estrategias de inyección flexibles empleadas en motores diesel se busca en ocasiones, y dependiendo de las condiciones de carga del motor, quemar parte o todo el combustible en fase premezclada. Esto se consigue realizando la inyección principal (en el caso de los procesos de

combustión HCCI), o una inyección piloto (en el caso de emplear estrategias de inyección flexibles) en una fase muy inicial del proceso de compresión, consiguiendo así que dicho combustible inyectado se mezcle completamente con el aire antes del autoencendido del mismo. Con ello se consigue reducir tanto la emisión de partículas, debido a la homogeneidad de la mezcla combustible/aire quemada en fase premezclada, como la de NO_x , como consecuencia de las menores temperaturas locales de combustión alcanzadas, las cuales son el resultado del empleo de mezclas pobres premezcladas (en el caso de los procesos HCCI) o de la reducción del tiempo de retraso del combustible aportado en la inyección principal (en el caso de los motores diesel con inyección piloto).

- Fase II: *Combustión por difusión*. Esta fase comienza cuando la masa mezclada durante el tiempo de retraso se quema completamente, estando la liberación de calor controlada principalmente por el proceso de mezcla del combustible evaporado con el aire presente en el interior de la cámara de combustión. Mientras dura el proceso de inyección, la combustión está controlada por la cantidad de movimiento que introduce el chorro en la cámara de combustión. La hipótesis generalmente asumida es que la combustión durante esta fase tiene lugar en condiciones localmente estequiométricas o próximas a ella. Durante esta fase la estructura de la llama alcanza un periodo de cuasi-estacionariedad, que se mantiene mientras dure la inyección de combustible. Esta es la fase de mayor importancia en los actuales motores diesel de inyección directa de automoción.
- Fase III: *Combustión por difusión tardía*. En el momento en el que acaba el proceso de inyección (EOI, *End of Injection*), se observa una caída en la tasa de liberación de calor al empeorar el proceso de mezcla debido a la ausencia de la energía cinética turbulenta generada por la cantidad de movimiento del chorro. La estructura de la llama adopta una forma bastante más aleatoria, y la combustión va perdiendo intensidad hasta que termina, normalmente, durante la carrera de expansión del pistón.

2.1.2. Descripción fenomenológica del proceso de combustión diesel

Dado que en los motores diesel actuales la mayor parte del calor se libera durante la fase de combustión por difusión, se ha utilizado como base de este trabajo el modelo conceptual desarrollado por Dec [2], en el que se describe con gran detalle y de forma cualitativa los fenómenos que tienen lugar durante el proceso global de inyección-combustión para dicha etapa. De forma esquemática, este planteamiento se muestra en la figura 2.2. El análisis efectuado por Dec, posteriormente ampliado en otros trabajos [3], proporciona un completo estudio sobre la evolución tanto temporal como espacial de un chorro de combustible diesel, y aporta información sobre los procesos físicos que controlan su combustión. El modelo, que difiere significativamente de las tradicionales descripciones de la combustión diesel, fue elaborado empleando técnicas de diagnóstico óptico basadas en el uso del láser, cuyo desarrollo permitió realizar medidas in-situ de diferentes procesos que ocurren en el interior de un chorro de combustible diesel, ya que posibilitan medir determinadas variables simultáneamente, tanto espacial como temporalmente, y con un alto grado de resolución, como son la proporción entre combustible líquido y combustible evaporado, la mezcla cuantitativa combustible/aire, las concentraciones locales de hollín o el proceso de autoignición.

El primer fenómeno que ocurre una vez inyectado el combustible es la atomización, en la que el combustible líquido se disgrega en ligamentos o gotas de pequeño tamaño. Cuanto menor sea el tamaño de las gotas mejor es el posterior proceso de evaporación, debido a que diámetros menores conducen a una mayor transferencia de calor hacia el líquido como consecuencia de una mayor relación superficie/volumen y a la mejora del coeficiente de película. La atomización del chorro diesel termina cuando desaparece el ligamento líquido en el interior del chorro, y éste sólo está formado por gotas y gas ambiental englobado en su interior.

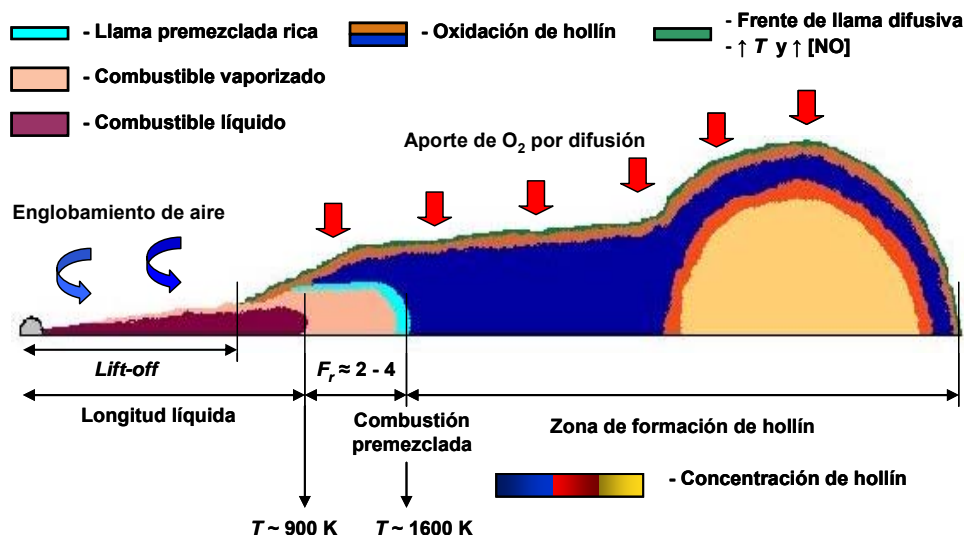


Figura 2.2. Representación esquemática del modelo conceptual de combustión diesel propuesto por Dec [2]

El siguiente fenómeno que se produce nada más comenzar el proceso de atomización es el englobamiento de aire, mecanismo durante el cual la interacción del chorro inyectado con el aire provoca la entrada de este último dentro de la periferia del propio chorro. Esto produce un aumento en el grosor del chorro y una disminución tanto de su velocidad como de su densidad. El englobamiento de aire es uno de los parámetros más importantes que conciernen a la combustión del chorro, ya que caracteriza el proceso de mezcla, que a su vez controla la combustión. Las gotas de pequeño tamaño, rodeadas de aire caliente debido al englobamiento, comienzan rápidamente a evaporarse. Dicho proceso de evaporación está controlado por dos fenómenos diferentes, el englobamiento de un gas a alta temperatura y la difusión térmica y másica entre la gota y el gas circundante, siendo el primero el proceso controlante de la combustión diesel debido a su lentitud. La evaporación completa del combustible finaliza en lo que en la figura 2.2 se denomina *longitud líquida*. Al final del proceso de evaporación, el dosado relativo local (F_r), definido como la relación masa de combustible/masa de aire con respecto a la estequiométrica, es del orden de 2 a 4, y esta mezcla, muy pobre en oxígeno, se encuentra a temperaturas del orden de 700 – 900 K.

Después de la evaporación, cuando la mezcla formada por combustible evaporado y aire englobado durante el *Lift-off* (distancia entre la tobera de inyección y el inicio de la llama) se encuentra dentro de los límites de inflamabilidad, y debido al calor transmitido por el aire caliente, dicha mezcla reacciona químicamente en un proceso de *combustión premezclada* débilmente exotérmico, dando lugar a unos productos con una temperatura cercana a 1600 K y con una composición rica en monóxido de carbono e hidrocarburos sin quemar de cadena corta y la consiguiente

formación de hollín. Durante este proceso se libera entre un 10 y un 15 % del contenido energético total del combustible. La aparición de dicha fase de combustión premezclada rica ha permitido, como se muestra en los capítulos 4 y 5, modelar el complejo proceso de oxidación del gasoil (elevadísimo número de reacciones y especies involucradas) en dos etapas, la primera de ellas consistente en la conversión del combustible en los productos intermedios resultante de una combustión premezclada rica en equilibrio ($F_r \approx 4$), lo cual simplifica el modelo desarrollado, y la segunda consistente en la oxidación de dichos productos intermedios, siguiendo un mecanismo de reacción determinado, hasta su combustión completa, lo cual ocurre para dosados estequiométricos o ligeramente ricos [4][5][6][7].

Por último, el proceso de combustión exotérmico ocurre fundamentalmente en el frente de llama. Los productos parcialmente oxidados de la combustión premezclada se aportan al frente de llama por medio de un proceso combinado de convección y difusión, mientras que por la parte exterior se suministra el oxígeno necesario fundamentalmente por difusión. En dicho frente se libera el resto del contenido energético del combustible, es decir, entre el 85 y el 90 %, y prácticamente se alcanza la temperatura adiabática de llama. Debido a estas altas temperaturas, la mayor parte del hollín formado en la etapa anterior se oxida a CO_2 y la tasa de formación de NO , muy dependiente de la temperatura tal y como se demuestra en el apartado 2.3.2.1 de este capítulo, alcanza los valores más elevados. Los productos de la combustión, después de atravesar el frente de llama, sufren un proceso de mezcla con el aire en exceso que queda en la cámara (dilución) que, unido al proceso de expansión, causa un enfriamiento de dichos productos y un cambio en su composición. Este fenómeno provoca la congelación de las reacciones que conducen a la formación y destrucción de determinadas especies contaminantes, como los NO_x y el CO , apareciendo éstos por tanto en el escape del motor.

2.2. Conceptos básicos de equilibrio químico y cinética-química

2.2.1. Introducción

Una vez explicados en el apartado anterior los fenómenos, tanto físicos como químicos, que ocurren durante el proceso de combustión diesel, y debido a que uno de los principales objetivos de esta tesis doctoral es el modelado cinético-químico de la fase de combustión por difusión de dicho proceso (predominante en los motores diesel modernos), se comentan a continuación algunos conceptos importantes relativos a la cinética-química y al equilibrio químico que permiten un mejor entendimiento de los capítulos posteriores.

Como es sabido, el fluido que evoluciona en el interior de un sistema de combustión está compuesto por una mezcla de diferentes gases. Dependiendo de la naturaleza del proceso y de la parte del ciclo termodinámico en que se desarrollan, las reacciones químicas que ocurren pueden ser:

- Tan lentas que apenas tienen efecto sobre la composición de la mezcla, en cuyo caso se dice que la mezcla está “congelada”.

- Más rápidas que los cambios asociados con las condiciones termodinámicas del sistema (presión y temperatura), de forma que la composición alcanza el equilibrio químico.
- Más lentas que los cambios asociados con las condiciones termodinámicas del sistema, de forma que los cambios en la composición están controlados por la cinética (velocidades de reacción).

Los niveles de emisión de contaminantes de un motor en particular dependen de la interacción entre los procesos físicos y químicos que tienen lugar en su interior. La consideración de equilibrio químico es válida, por una parte, para el cálculo de la composición de las especies mayoritarias generadas en los procesos de combustión, y por otra, para el cálculo de las propiedades termodinámicas medias del gas quemado (tal y como se verá en el capítulo 4), siendo ambos resultados necesarios para el desarrollo tanto de modelos predictivos como de diagnóstico de la combustión. Sin embargo, y de manera general, las concentraciones medidas en el escape de varios compuestos contaminantes difieren sustancialmente de los valores calculados bajo la hipótesis de equilibrio, lo que indica la importancia de la cinética química en los procesos de formación y destrucción de estas especies. Además, aunque las reacciones que conducen a la formación de alguna especie contaminante sean lo suficientemente rápidas como para alcanzar el equilibrio, es posible que no se llegue a alcanzar dicha situación como consecuencia de la lentitud con la que ocurren algunas de las reacciones que generan los radicales que intervienen en las anteriores. Este es el caso, por ejemplo, de las reacciones de disociación y recombinación de radicales, las cuales gobiernan las concentraciones de H, O y OH, especies importantes, por ejemplo, en la formación de NO térmico y en la oxidación de CO a CO₂.

Además del tiempo, otra variable importante que tiene gran influencia sobre el distanciamiento que pueda existir entre la composición en equilibrio y la calculada con un esquema cinético para una especie determinada es la temperatura. Las elevadas temperaturas locales existentes en el interior de la cámara de combustión de un motor diesel tienen como consecuencia un aumento en las velocidades de las diferentes reacciones, necesitando, por tanto, menos tiempo para llegar a una situación de equilibrio. No obstante, en el caso de los motores diesel, independientemente de que la hipótesis de equilibrio pueda ser válida o no para el cálculo de la concentración de las diferentes especies en el instante de la combustión (aspecto que se analizará en el capítulo 4 de este trabajo), el posterior enfriamiento sufrido por las mismas debido a los procesos de expansión y de dilución con el aire en exceso ralentiza las diferentes reacciones, resultando por tanto imprescindible desarrollar planteamientos cinético-químicos de mayor o menor complejidad para simular la evolución de la concentración de dichas especies.

2.2.2. Fundamentos de equilibrio químico

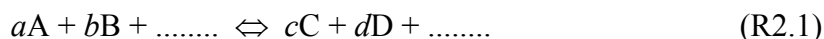
La condición de equilibrio químico para una determinada reacción tiene su origen en la segunda ley de la termodinámica, y se expresa mediante la ecuación (2.1):

$$\Delta G = G_q - G_{sq} = 0 \quad (2.1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs de la mezcla, q hace referencia a la mezcla de productos, y sq a la de reactivos. Para una mezcla de gases ideales, la energía libre de Gibbs específica de la especie i viene dada por la ecuación (2.2):

$$g_i = g_i^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) \quad (2.2)$$

donde g_i^0 es la energía libre de Gibbs para la especie i (kJ/kmol) en condiciones estándar de presión p^0 (normalmente se le asigna un valor de 1 atmósfera), p_i es la presión parcial de dicha especie, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta (K). De esta forma, para una reacción genérica de la forma:



la condición de equilibrio químico se expresa mediante la ecuación (2.3):

$$\begin{aligned} & c \cdot \left[g_C^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_C}{p^0}\right) \right] + d \cdot \left[g_D^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_D}{p^0}\right) \right] + \dots - \\ & - a \cdot \left[g_A^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right) \right] - b \cdot \left[g_B^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p^0}\right) \right] - \dots = 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

y agrupando términos, se obtiene la ecuación (2.4):

$$\left[c \cdot g_C^0 + d \cdot g_D^0 + \dots - a \cdot g_A^0 - b \cdot g_B^0 - \dots \right] = -R \cdot T \cdot \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p^0}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{p^0}\right)^d \cdot \dots}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^b \cdot \dots} \quad (2.4)$$

El primer término de esta última ecuación se corresponde con la definición de incremento de energía libre de Gibbs de la reacción en condiciones estándar, ΔG^0 , y el argumento del logaritmo neperiano del segundo término se define como la constante de equilibrio expresada en presiones parciales de dicha reacción, K_p . Por tanto, el estado de equilibrio químico para unas condiciones de presión y temperatura determinadas se puede expresar como:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (2.5)$$

y despejando el valor de la constante de equilibrio:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.6)$$

Como se puede comprobar en la expresión anterior, la constante de equilibrio de una reacción es función únicamente de la temperatura. El valor de K_p para una determinada reacción se puede calcular a partir de los valores de la constante de

equilibrio de formación (K_p) de los reactivos y productos que intervienen en dicha reacción, tal y como se muestra en el capítulo 4 de esta tesis, y cuyos valores se encuentran tabulados en función de la temperatura en diferentes fuentes bibliográficas [8]. Se puede deducir igualmente de las ecuaciones anteriores que si ΔG^0 es negativo, se ha de cumplir que K_p sea mayor que la unidad y, por tanto, la reacción está favorecida hacia la formación de productos. Por el contrario, si ΔG^0 es mayor que cero el valor de K_p es menor que la unidad, y por tanto la reacción tiende hacia la formación de reactivos.

2.2.3. Fundamentos de cinética-química

Como ya se ha comentado con anterioridad, un sistema se encuentra en equilibrio químico si los tiempos que controlan las reacciones químicas son menores que los correspondientes a cambios en las variables termodinámicas (presión y temperatura) de dicho sistema. La cinética química es la parte de la físico-química que estudia las velocidades de reacción y los factores que influyen en ellas (concentración de los distintos compuestos, temperatura, presión y presencia de catalizadores). Los dos grandes problemas asociados con la cinética son, primero, la determinación de los caminos de reacción que transforman reactantes en productos, y segundo, la determinación experimental de las constantes de velocidad de las diferentes reacciones involucradas.

Las reacciones químicas se pueden clasificar en cuatro tipos [9]:

- Reacciones en fase gas, objeto del trabajo desarrollado en esta tesis doctoral.
- Reacciones en fase líquida.
- Reacciones en fase sólida.
- Reacciones heterogéneas que ocurren en la superficie de separación de dos fases diferentes, tales como reacciones sólido-gas.

La mayor parte de los esfuerzos empleados en este campo se han encaminado hacia los dos primeros tipos de reacciones. Sin embargo, en los últimos años y debido en gran medida al interés creciente por un mejor conocimiento de los mecanismos de formación y destrucción de contaminantes, también se está dedicando un gran número de recursos al estudio de los dos últimos tipos de reacciones, importantes para simular, por ejemplo, las reacciones entre las partículas diesel y los hidrocarburos adsorbidos o condensados sobre su superficie.

La forma más sencilla de tener en cuenta la química asociada a un problema específico es a través de un mecanismo de reacción global. Así, el mecanismo de reacción global que describe la interacción entre un mol de combustible y a moles de oxidante para formar b moles de producto puede ser expresado como:



Los resultados experimentales demuestran que la velocidad a la cual se consume el combustible viene dada por la ecuación (2.7):

$$\frac{d[\text{Combustible}]}{dt} = -k_G(T) \cdot [\text{Combustible}]^q \cdot [\text{Oxidante}]^r \quad (2.7)$$

donde $[]$ denota la concentración de cada compuesto (kmol/m^3) y k_G es el coeficiente global de velocidad, el cual tiene una fuerte dependencia con la temperatura, obtenido, al igual que q y r , a partir de datos experimentales. Normalmente, una expresión del tipo de la ecuación (2.7) sólo es válida para un determinado rango de temperatura y de presión, siendo necesario emplear diferentes expresiones para k_G y diferentes valores de q y r para cubrir un amplio rango de condiciones operativas.

El empleo de reacciones globales para expresar la química de un problema concreto es una aproximación en forma de “caja negra”. Aunque esta aproximación puede ser útil para resolver determinados problemas, no proporciona información sobre lo que está ocurriendo químicamente en el sistema. En realidad, la anterior conversión de reactantes en productos ocurre a través de una serie de procesos (reacciones elementales), algunos de los cuales son consecutivos ($A + B \rightarrow AB \rightarrow C + D$) mientras que otros son paralelos ($A + B \rightarrow AB$ y $A + B \rightarrow E + F$). En cualquiera de los dos casos anteriores son muchas las especies intermedias involucradas. El conjunto de reacciones elementales utilizado para describir una reacción global es lo que se conoce con el nombre de mecanismo o esquema de reacción.

En general, las reacciones químicas pueden ocurrir en ambos sentidos, directo (f) (reactantes formando productos) e inverso (b) (productos volviendo a formar reactantes). La forma general de una reacción es la siguiente:

$$\sum_{i=1}^N (\nu'_{ij} \cdot X_i) \Leftrightarrow \sum_{i=1}^N (\nu''_{ij} \cdot X_i) \quad j = 1, 2, \dots, L \quad (\text{R2.3})$$

donde ν'_{ij} y ν''_{ij} son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, respectivamente, para la especie i en la reacción j , X_i es el símbolo químico para la especie i , N el número de especies involucradas y L el número de reacciones. La ley de acción de masas establece que la velocidad a la que las especies producto son generadas y la velocidad a la que las especies reactante son eliminadas es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos, estando cada una de dichas concentraciones elevada a una potencia que se corresponde, en el caso de las reacciones elementales, con su coeficiente estequiométrico. Así, la tasa neta de producción ($\text{kmol/m}^3/\text{s}$) de cada compuesto en un mecanismo de reacción constituido por varias reacciones es:

$$w_i = \frac{d[X_i]}{dt} = \sum_{j=1}^L (\nu_{ij} \cdot q_j) \quad i = 1, \dots, N \quad (2.8)$$

donde:

$$\nu_{ij} = (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) \quad (2.9)$$

$$q_j = k_{fj} \cdot \prod_{i=1}^N [X_i]^{\nu'_{ij}} - k_{bj} \cdot \prod_{i=1}^N [X_i]^{\nu''_{ij}} \quad (2.10)$$

La ecuación (2.10) se corresponde con la velocidad de progreso de la reacción j ($\text{kmol/m}^3/\text{s}$), y k_{fj} y k_{bj} son, respectivamente, las constantes de velocidad en sentido directo e inverso de dicha reacción. Las constantes de velocidad de una reacción

normalmente se expresan a través de una ecuación, dependiente de la temperatura, de tipo Arrhenius (ecuación (2.11)):

$$k_f = A \cdot T^m \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) \quad (2.11)$$

donde A se conoce como factor pre-exponencial, m es la constante de ajuste de la temperatura, y E_a es la energía de activación, es decir, la energía que tienen que vencer los reactivos para transformarse en productos. El producto ($A \cdot T^m$) representa la frecuencia de colisiones entre las moléculas implicadas en la reacción, mientras que el factor de Boltzman, ($\exp(-E_a/T)$), define la fracción de todas las colisiones cuya energía es mayor que E_a y que favorecen que la reacción ocurra. La ecuación (2.11) muestra que las constantes de velocidad son independientes de las concentraciones y dependen en la mayoría de los casos exclusivamente de la temperatura. Dicha dependencia se determina, normalmente, de forma experimental, no siendo uniforme a lo largo de todo el rango de temperaturas. Por lo tanto, el uso de constantes de velocidad que hayan sido calculadas a partir de ensayos experimentales realizados en condiciones de baja temperatura puede conducir a errores importantes si se emplean en la resolución de problemas que involucren altas temperaturas, por lo que se debe tener cautela en la extrapolación de la ecuación (2.11) a rangos de temperatura para los cuales no haya sido obtenida.

Aunque la mayoría de las reacciones importantes en los procesos de combustión responden a la expresión de Arrhenius, existen dos clases de reacciones que se comportan de forma diferente [9]:

- Reacciones entre radicales libres de baja energía de activación: en estas reacciones, la dependencia con la temperatura del término ($A \cdot T^m$) sobrestima el valor de k_f , siendo necesario recurrir a otro tipo de correlaciones más complicadas.
- Reacciones de recombinación de radicales: cuando dos o más radicales se recombinan para formar un producto, se debe eliminar la energía liberada en el momento de su formación con el fin de estabilizarlo. Para cubrir este propósito se requiere la presencia de otra especie que absorba dicha energía, habitualmente llamada tercer cuerpo (M) y del cual se habla más adelante. Algunas de estas reacciones pueden tener una dependencia con la presión bastante pronunciada de forma que no se cumpla la ecuación (2.11). Cabe señalar que, aunque en el esquema cinético mostrado en el capítulo 4 aparecen varias reacciones incluyendo un tercer cuerpo, en este trabajo se ha despreciado el efecto que la presión tiene sobre las constantes cinéticas de las mismas, debido, por un lado, a que dicho efecto suele ser despreciable comparado con el de la temperatura cuando ésta alcanza valores elevados (como es el caso de motores diesel), y por otro, a la escasa información disponible en bibliografía acerca de los parámetros necesarios para considerar dicha dependencia para todas las reacciones en las que esté involucrado un tercer cuerpo.

Muchas de las reacciones elementales de interés en los procesos de combustión son bimoleculares, es decir, dos moléculas colisionan y reaccionan para formar dos moléculas diferentes. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la formación de NO a

partir de nitrógeno molecular ($N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$), reacción elemental de segundo orden debido a que los coeficientes estequiométricos de los reactivos son iguales a la unidad y suman 2. Las reacciones de tercer orden también son importantes en combustión, siendo el ejemplo más claro las reacciones de disociación y recombinación de radicales, como la (R2.4) o la (R2.5):



Como ya se ha dicho anteriormente, M es una molécula presente en la mezcla, denominada tercer cuerpo, que absorbe la energía liberada en la reacción como consecuencia de la formación del enlace químico, y la transforma en energía cinética. Sin la presencia de esta especie, el producto formado se disociaría de nuevo en los átomos que lo constituyen [10]. La presencia de M debe ser tomada en cuenta en la ecuación (2.10) de la siguiente manera:

$$q_j = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{ij} [X_i] \right) \cdot \left(k_{fj} \cdot \prod_{i=1}^N [X_i]^{\nu_{ij}'} - k_{bj} \cdot \prod_{i=1}^N [X_i]^{\nu_{ij}''} \right) \quad (2.12)$$

donde ε_{ij} es la eficiencia de la especie i en la reacción j . Dicha eficiencia es una medida de la probabilidad que tiene un determinado compuesto para actuar como tercer cuerpo respecto del resto de especies involucradas en la mezcla.

En el estado de equilibrio químico, las velocidades de reacción en sentido directo e inverso de una reacción deben ser iguales con el fin de que no se produzcan cambios en la concentración de ninguna de las especies presentes en la misma. Así, para la reacción genérica (R2.1) se debe cumplir:

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = -k_f \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots + k_b \cdot [E]^e \cdot [F]^f \cdot \dots \quad (2.13)$$

y reagrupando términos se llega a la ecuación (2.14):

$$\frac{[E]^e \cdot [F]^f \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots} = \frac{k_f}{k_b} = K_c \quad (2.14)$$

Es decir, la relación entre las constantes cinéticas directa e inversa es igual a la constante de equilibrio referida a las concentraciones K_c . A partir de la ecuación anterior, y conocida la dependencia con la temperatura de k_f y K_c , resulta sencillo calcular dicha dependencia para k_b . Este es el proceso que se ha utilizado en esta tesis doctoral para el cálculo de las constantes de velocidad inversas de las reacciones elementales que componen el esquema cinético mostrado en el capítulo 4.

2.3. Emisiones contaminantes

2.3.1. Introducción

Como es sabido, los procesos de combustión permiten al ser humano obtener muchos de los productos y servicios que resultan imprescindibles en la actual sociedad del bienestar. Sin embargo, todo proceso de combustión lleva asociado un problema de contaminación medioambiental. Ya en 1952 se produjo en Londres un fenómeno de contaminación, que posteriormente se denominó *smog* gris o *smog* industrial (anglicismo formado de la unión de las palabras *smoke* (humo) y *fog* (niebla)), que consistió en una neblina tóxica, producida básicamente por una mezcla de humedad, humo con alto contenido en azufre procedente de las chimeneas de carbón y falta de vientos, y cuyos efectos fueron devastadores, ya que produjo la muerte de 4000 personas durante los cuatro días que duró la emergencia. Tras estos sucesos, el gobierno británico alentó la eliminación del carbón como combustible para calefacción.

El incremento del uso del automóvil generó un nuevo tipo de contaminación atmosférica, que se presenta en ambientes contaminados por hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados (HC's) producidos por una combustión incompleta, y óxidos de nitrógeno, ambos procedentes principalmente de los gases de escape de los motores, junto con la incidencia de luz solar. Esta mezcla genera ozono troposférico por vía fotoquímica y PAN's (peroxiacetilnitratos) que dan lugar, junto con el dióxido de nitrógeno, a una nube amarillo-parduzca e irritante para los ojos y las vías respiratorias conocida habitualmente como *smog* fotoquímico. Dicho fenómeno se produce en ambientes contaminados, en climas cálidos y con mucho sol, y se observa principalmente al mediodía, cuando los procesos fotoquímicos han logrado producir los gases irritantes. Este fenómeno empezó a ser común en la década de los 50 en ciudades como Los Ángeles, y fue a partir de entonces cuando apareció la preocupación social acerca de los contaminantes emitidos por sistemas de combustión (especialmente los móviles), así como sobre sus procesos de formación.

Las especies contaminantes más importantes emitidas por un motor diesel son los óxidos de nitrógeno (NO_x), las partículas (compuestas de hollín, hidrocarburos, sulfatos, nitratos, etc.), el monóxido de carbono (CO), los compuestos orgánicos gaseosos (hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados) y los óxidos de azufre (SO_x).

Los contaminantes se pueden clasificar, en función de cuál sea su origen, en contaminantes primarios, si son emitidos directamente desde la fuente, y en secundarios, si se forman en la atmósfera a través de reacciones entre los primarios. Ambos tipos afectan a la salud humana de diversas formas, tales como la alteración de las condiciones atmosféricas y las precipitaciones, daños a la vegetación, deterioro de los materiales y el incremento en las enfermedades y en la mortalidad de los seres vivos. En este apartado se describen únicamente los contaminantes gaseosos primarios más significativos en motores diesel. Cabe destacar que las estrictas normativas anticontaminantes actuales (EURO IV [11]) y futuras (EURO V) obligan a realizar un esfuerzo a fabricantes y diseñadores de motores para reducir paulatinamente los contaminantes emitidos por sus equipos, adquiriendo cada vez más importancia los modelos teóricos que predicen dichas emisiones, ya que minimizan los ensayos experimentales a realizar durante la fase de diseño, ahorrando tiempo y dinero, y

permiten establecer relaciones causa-efecto entre las condiciones operativas del motor (régimen de giro, grado de carga, presión de inyección, etc.) y el nivel de emisiones contaminantes de dicho motor, ayudando así al diseño y optimización de los actuales y futuros MCIA de automoción. Dado que el objetivo de esta tesis doctoral son las emisiones gaseosas, y puesto que, como se vio en el capítulo 1, ya se han efectuado y se están realizando otros trabajos en el grupo GCM sobre partículas diesel, se ha considerado conveniente centrar este capítulo en dichas emisiones gaseosas.

2.3.2. Óxidos de nitrógeno (NO_x)

2.3.2.1. Óxido nítrico (NO)

Por NO_x se conoce a una familia de óxidos de nitrógeno, siendo los más habituales en motores diesel el NO y el NO₂ [12]. Son uno de los componentes mayoritarios en las emisiones de procesos de combustión tanto en equipos móviles como estacionarios, y además de ser responsables de importantes efectos bioquímicos y fisiológicos como contaminantes primarios, son también precursores de otros efectos nocivos secundarios (*smog* fotoquímico, lluvia ácida, etc.).

En los sistemas de combustión se emite mayoritariamente óxido nítrico (NO), compuesto que en la atmósfera se oxida rápidamente a dióxido de nitrógeno (NO₂). A las temperaturas habituales de post-combustión, la presencia de estas especies viene dada por,



aunque a efectos de modelado para la producción de óxidos de nitrógeno sólo se suelen considerar los tres primeros [13].

Existen cuatro mecanismos principales de formación de NO en la combustión de combustibles convencionales [14]. Dichos mecanismos son los siguientes:

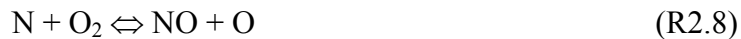
- Mecanismo térmico
- Mecanismo súbito, *prompt* o de Fenimore
- Mecanismo debido al N₂O intermedio
- Mecanismo debido al contenido en nitrógeno del combustible (NO-*fuel*)

El mecanismo térmico es el mecanismo más importante a altas temperaturas. Se debe a la oxidación del nitrógeno presente en el aire atmosférico, siendo éste el oxidante habitualmente empleado en la mayoría de los sistemas de combustión. La formación de óxido nítrico partiendo del nitrógeno molecular (N₂) requiere romper un fuerte enlace triple entre los átomos de nitrógeno de esta molécula. Una molécula de oxígeno (O₂) no es capaz de romper este enlace bajo condiciones de combustión porque, incluso a altas temperaturas, la reacción directa entre el oxígeno molecular y el nitrógeno molecular (R2.6) es demasiado lenta [15]:



Por lo tanto, la formación de óxido nítrico partiendo de N₂ ocurre a través de un mecanismo de reacción en cadena, propuesto inicialmente por Zeldovich en la década

de los 40 [15]. En la combustión de mezclas combustible/aire pobres o cercanas a la estequiométrica, como ocurre en motores diesel, las reacciones principales que gobiernan la formación de NO son las siguientes:



Los átomos de N liberados en la reacción (R2.7) son oxidados a NO principalmente por el radical hidroxilo (OH) a través de la reacción (R2.9):



Esta última reacción fue propuesta por Lavoie y col. [16] y, junto con las dos reacciones anteriores, componen el mecanismo extendido de Zeldovich, ampliamente empleado en MCIA para estimar la emisión de NO. Se ha comprobado que el hecho de no considerar esta tercera reacción produce una sobreestimación en el valor de la concentración de NO modelado [17], y es de esperar que a medida que aumenta el dosado relativo global de la mezcla (cuanto más rica es en combustible), menor importancia adquiera la reacción (R2.9) en la formación y destrucción de NO, debido principalmente a la abundancia de combustible sin quemar o parcialmente quemado para competir por los radicales OH con el nitrógeno atómico.

La reacción en cadena representada por las tres reacciones anteriores (R2.7, R2.8 y R2.9) se inicia con la presencia de átomos de oxígeno, formados por la disociación de moléculas de O_2 , provocada dicha disociación por las elevadas temperaturas que se alcanzan en los procesos de combustión. Los átomos de oxígeno son responsables por tanto de la reacción en cadena, ya que su concentración en equilibrio es mucho mayor que la de los átomos de nitrógeno [18]. La energía de activación de la reacción (R2.7) es elevada (319 kJ/kmol), lo que indica su fuerte dependencia con la temperatura, provocando que el mecanismo térmico deje de tener importancia a temperaturas inferiores a 1800 – 2000 K.

Tal y como se puede deducir de lo anterior, los modelos para el cálculo del NO térmico dependen en gran medida de la exactitud con la cual se determinan las concentraciones de las especies O, O_2 y OH, como se puede comprobar en la ecuación (2.15). Partiendo de la base de que la concentración de N es mucho menor que la de otras especies de interés y que, por tanto, se puede asumir la condición de estado estacionario para dicho compuesto ($d[\text{N}]/dt = 0$), se llega a la siguiente expresión [12]:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 \cdot k_{f7} \cdot [\text{O}] \cdot [\text{N}_2] \cdot \frac{1 - [\text{NO}]^2 / (K \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{N}_2])}{1 + k_{b7} \cdot [\text{NO}] / (k_{f8} \cdot [\text{O}_2] + k_{f9} \cdot [\text{OH}])} \quad (2.15)$$

donde k_{fj} y k_{bj} son las constantes de velocidad en sentido directo e inverso respectivamente para la reacción j , $K = (k_{f7}/k_{b7}) \cdot (k_{f8}/k_{b8})$ y $[]$ la concentración molar de cada especie (kmol/m^3). En las tres reacciones del mecanismo térmico están involucrados los radicales O y OH, que también son importantes en la oxidación del combustible, por lo que, en general, es necesario acoplar las reacciones del NO térmico con la secuencia de reacciones que describen dicha oxidación. Sin embargo, comparando las velocidades características de ambos procesos, Zeldovich, tal y como

recogen Miller y Bowman [19], comprobó que las velocidades de formación de NO térmico eran mucho menores que las del proceso de combustión y que, por lo tanto, la mayor parte del NO emitido se formaba una vez finalizado dicho proceso, es decir, en los gases de post-combustión y no en el seno de la llama. Esto ha llevado a que la mayor parte de los trabajos para el modelado de la formación de NO (descritos en el capítulo 3 de este documento) partan de la hipótesis de que los procesos de combustión y de formación de NO térmico están desacoplados, calculándose la tasa de formación de NO suponiendo que las concentraciones de O, O₂, OH y N₂ alcanzan su valor de equilibrio, dependiente de las condiciones de presión y temperatura existentes en cada momento en el interior de la cámara de combustión. Sin embargo, en esta tesis doctoral (capítulo 4) se comprueba que la consideración de un mecanismo cinético-químico que no considere equilibrio para las especies antes mencionadas proporciona resultados más realistas y fiables.

El mecanismo súbito, *prompt* o de Fenimore de formación de NO es, a día de hoy, todavía poco conocido. Se ha observado que en las proximidades de la llama las concentraciones de NO son mucho mayores que las predichas por el mecanismo térmico. Algunos autores atribuyen este comportamiento a la elevada concentración de radicales O y OH que se produce en el seno de la llama (superequilibrio de las especies O y OH). Sin embargo, Fenimore [20] demostró que no se puede explicar únicamente por este hecho ya que las concentraciones requeridas para demostrar las velocidades de formación de NO observadas eran considerablemente mayores que los valores de equilibrio parcial, y propuso que en mezclas ricas las reacciones que involucran especies hidrocarbonadas juegan un papel importante en la cinética de formación de NO. El mecanismo se basa en el hecho de que determinados compuestos hidrocarbonados, procedentes de la descomposición del combustible, reaccionan con N₂ para formar aminas o compuestos ciano. Estos compuestos se convierten rápidamente en especies intermedias que acaban formando NO. Esquemáticamente, el mecanismo se puede describir por las reacciones siguientes:



La reacción (R2.10) es la dominante del proceso. El NO se forma por reacción de los átomos de nitrógeno producidos en las reacciones anteriores con radicales OH a través de la reacción (R2.9) del mecanismo extendido de Zeldovich, y por reacción de compuestos ciano y aminas con especies oxigenadas. La conversión de HCN en NO se esquematiza en la figura 2.3 [19]. A diferencia del NO térmico, el NO súbito depende sólo ligeramente de la temperatura. En motores diesel, la contribución de este mecanismo a la emisión total de NO se estima por debajo del 5% [15].

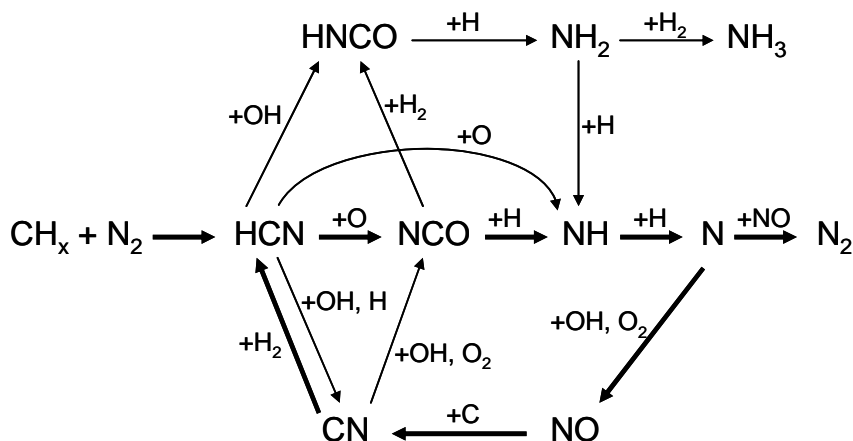


Figura 2.3. Vías de formación de NO asociadas con el mecanismo súbito

El mecanismo debido al N_2O intermedio es importante en procesos de formación de NO a bajas temperaturas ($T < 1500 \text{ K}$) y en la combustión de mezclas pobres ($F_r < 0.8$). Entre los diversos mecanismos propuestos en bibliografía, uno de los más conocidos es el desarrollado por Lavoie y col. [16], que considera las siguientes reacciones:



Por otra parte, Turns [14] también propone un esquema basado en tres reacciones. La primera de ellas coincide con la reacción (R2.14) mientras que las otras dos, (R2.17) y (R2.18), tienen en cuenta, respectivamente, la disociación del N_2O a través de un tercer cuerpo (M) y su posible transformación en NO tras combinarse con hidrógeno atómico.



Bowman [21] propone un mecanismo similar al de los dos autores anteriores, basado en las reacciones (R2.14) a (R2.17), mientras que Malte y Pratt, tal y como recogen Tomeczek y Gradón [22], proponen las reacciones (R2.14), (R2.15) y (R2.17) para modelar la influencia del N_2O en la formación de NO. Un estudio más completo sobre este tema se puede encontrar en el trabajo realizado por Miller y col. [23], en el que se desarrolla un esquema cinético, denominado mecanismo super-extendido de Zeldovich (MSEZ), que tiene en cuenta 13 especies y 67 reacciones químicas para abordar el problema del NO en MCIA, de las cuales 9 consideran la contribución del N_2O tanto en la formación de NO como en la de NO_2 . Como ya se ha comentado, la formación de NO a partir del N_2O no es importante en procesos de combustión que involucren elevadas temperaturas, como es el caso de los motores diesel. Sin embargo, y como se verá en el apartado 2.3.2.3, la consideración del N_2O como especie integrante de los productos de la combustión es importante en motores diesel que empleen nuevas estrategias de reducción de NO_x (combustión premezclada pobre y elevadas tasas de EGR), pues la disminución en la temperatura de combustión provocada por dichas estrategias limita la formación de NO pero incrementa la de N_2O , teniendo esta especie un elevadísimo potencial para producir efecto invernadero.

Algunos combustibles poseen un contenido en nitrógeno no despreciable en su estructura molecular, el cual también contribuye a la formación de NO (llamado habitualmente *NO-fuel*). En los sistemas de combustión que utilizan carbón o fracciones pesadas de la destilación del petróleo como combustible (como por ejemplo los generadores de vapor para la producción de energía eléctrica), entre el 20 y el 40 % del nitrógeno del combustible se convierte en NO, pudiendo llegar a ser este mecanismo de formación el responsable de casi el 50% de los NO_x emitidos por estos sistemas [14]. Al contrario de lo que ocurre en MCIA, las normativas anticontaminantes aplicables a este tipo de sistemas son poco exigentes en lo referente al NO. En la tabla 2.1 se muestran datos que proporcionan información acerca del contenido en nitrógeno de algunos combustibles.

Tabla 2.1. Contenido típico en nitrógeno de carbones y combustibles destilados [14]

Combustible	Contenido en nitrógeno	
	Valor medio (% Peso)	Rango (% Peso)
Carbón y derivados	1.3	0.5 – 2.0
Petróleo	0.65	0.2 – 3.0
Destilados pesados	1.4	0.60 – 2.15
Destilados ligeros	0.07	0.002 – 0.60

Durante la combustión de estos combustibles, los compuestos nitrogenados presentes en los mismos sufren un proceso de evaporación y de descomposición térmica antes de alcanzar la zona de combustión, por lo que los precursores para la formación de NO son, en general, compuestos nitrogenados de bajo peso molecular [14][21] como el NH₃, HCN y CN, siendo el HCN el compuesto nitrogenado volátil más importante en la combustión de combustibles sólidos [24][25][26]. Por tanto, el mecanismo de reacción para la producción de NO a partir del nitrógeno del combustible implica reacciones de oxidación de los compuestos antes mencionados, tal y como ocurre con el mecanismo súbito, por lo que también puede describirse mediante el esquema de la figura 2.3.

La cantidad de nitrógeno procedente del combustible que se transforma en NO es muy sensible al dosado relativo, habiéndose encontrado bajos grados de conversión para mezclas pobres o cercanas a la estequiométrica y altas conversiones para mezclas ricas, así como a la temperatura y a la cantidad de compuestos nitrogenados en la mezcla combustible/aire [19]. Debido a la mejora del proceso de refinado del gasoil por parte de las compañías petrolíferas, los combustibles utilizados actualmente en los automóviles propulsados por motores diesel apenas contienen nitrógeno, por lo que este mecanismo cada vez es menos importante en este tipo de motores, si bien la coincidencia de muchas de sus reacciones con el mecanismo súbito justifican la consideración de las mismas.

En los últimos años se ha propuesto un nuevo mecanismo de formación de NO [27], denominado mecanismo vía NNH, consistente en la reacción del radical NNH con un átomo de oxígeno para producir NH y NO (R2.19):



A su vez, el radical NNH se forma mediante la reacción del nitrógeno molecular del aire con un átomo de hidrógeno (R2.20):



Este mecanismo se ve favorecido en condiciones en las que la concentración de átomos de H y O es alta, tal y como ocurre en los frentes de llama. Sin embargo, esta vía de formación de NO sólo es importante para mezclas ricas y temperaturas no muy altas (por debajo de 2100 K) [27][28][29], por lo que es de esperar que su contribución a la formación de NO en motores diesel sea muy pequeña.

2.3.2.2. Dióxido de nitrógeno (NO₂)

En algunos sistemas de combustión, como es el caso de los motores diesel, la cantidad emitida de este compuesto puede llegar a alcanzar valores comprendidos entre un 10 y un 30 % de las emisiones totales de NO_x [12], teniendo además un potencial mayor que el NO para contribuir a la lluvia ácida y al smog fotoquímico [30]. Las reacciones principales que llevan a la formación y destrucción de NO₂ son las siguientes [12][14][31],



donde el radical HO₂ se forma en regiones de baja temperatura a través de la reacción (R2.24):



La formación de NO₂ ocurre cuando las moléculas de NO, procedentes de zonas de elevada temperatura, se difunden o son transportadas por los procesos de mezcla hacia regiones ricas en HO₂. Las reacciones (R2.22) y (R2.23) son muy activas a elevada temperatura, debido al rápido incremento que se produce en la concentración de los radicales H y O, evitando así la formación de NO₂ en estas zonas. Por tanto, la producción de este compuesto está inversamente relacionada con la temperatura.

La proporción de NO₂ en los óxidos de nitrógeno emitidos por un motor diesel se incrementa cuando dicho motor posee un catalizador de oxidación, cuyo objetivo es oxidar CO e hidrocarburos, provocando además la conversión de NO a NO₂ [32]. Por otra parte, dicho NO₂ es interesante para oxidar las partículas atrapadas en los filtros de regeneración continua CRT (*Continuous Regeneration Trap*), pues permite dicha oxidación a temperaturas considerablemente menores que las necesarias si se utiliza únicamente el oxígeno en exceso de los gases de escape como agente oxidante [33].

2.3.2.3. Óxido nitroso (N₂O)

Además de su contribución como especie intermedia en la formación de NO, el estudio de las emisiones de N₂O procedentes de la combustión de combustibles fósiles está adquiriendo una gran importancia en los últimos años debido, por una parte, a su gran efectividad como gas causante del efecto invernadero (su índice GWP, *Global Warming Potential*, es 310, contribuyendo en el año 2004 en un 5.9 % del total de los gases invernadero, [34]), y por otra, a su gran estabilidad para atravesar la atmósfera y participar en la química de destrucción del ozono estratosférico. La concentración de

este compuesto en los gases de escape de la mayoría de los equipos de combustión es muy pequeña, a excepción de los procesos de combustión en lecho fluidizado de carbón y coque, sistemas en los que se pueden alcanzar concentraciones de hasta 50-200 ppm [35][36]. Entre el 5 y el 5.5 % de las emisiones de N_2O provocadas por fuentes antropogénicas se debe a los automóviles, siendo los mayores contribuyentes aquellos que poseen convertidores catalíticos para eliminar NO_x , donde la concentración de N_2O se ve incrementada en un factor de 3 a 4 dependiendo de la temperatura del catalizador.

La formación de N_2O se debe principalmente a reacciones que involucran a las especies NH_3 y HCN [35][36], que pueden encontrarse entre los volátiles de cualquier combustible que posea especies nitrogenadas en su estructura molecular. Las reacciones más importantes en el mecanismo de formación de N_2O son las siguientes [35]:



Como se puede observar en la figura 2.3, la oxidación de HCN puede también conducir a la formación de NH_3 , actuando este compuesto entonces como especie capaz de formar N_2O a través de la reacción con el radical OH , generando así la siguiente reacción en cadena:



Las reacciones (R2.28) y (R2.31) constituyen las dos grandes vías de formación de N_2O en los sistemas de combustión convencionales, siendo la primera de ellas la más importante, reduciéndose la formación de este compuesto a medida que aumenta la temperatura. Además, la producción de N_2O sólo es posible en mezclas pobres, debido a la reducción en las temperaturas de combustión y al bajo contenido en átomos de H que presentan los gases derivados de una combustión pobre, con la consiguiente disminución en la velocidad de la reacción (R2.18) y por tanto en la destrucción de N_2O [35]. Por lo tanto, y como se ha comentado anteriormente, las nuevas estrategias de reducción de emisiones en motores diesel basadas en la reducción de la temperatura de combustión (mezclas pobres homogéneas y/o elevadas tasas de EGR), si bien reducen la emisión de NO , y por lo tanto de NO_2 , paradójicamente pueden estar conduciendo a aumentos en el N_2O .

En este trabajo, tal y como se describe en el capítulo 4, se ha modelado la formación de NO , NO_2 y N_2O por los mecanismos anteriormente descritos. Sin embargo, y dado que en esta tesis no se ha considerado la cinética de oxidación del combustible previa a la zona de combustión premezclada sufrida por el chorro diesel (figura 2.2), el mecanismo súbito, originado por especies hidrocarbonadas intermedias (CH_x), no se ha analizado con detalle, a excepción de la consideración del CH_4 . No obstante, sí que se han tenido en cuenta las reacciones más importantes del esquema presentado en la figura 2.3, en el que los compuestos ciano (HCN , NCO y CN) y los compuestos amino (NH_x) conducen a la formación de NO súbito.

2.3.3. Monóxido de carbono (CO)

La formación de CO constituye una de las principales vías de reacción en el mecanismo de oxidación de cualquier hidrocarburo. Los mecanismos de formación de CO son muy complicados y poco conocidos, ya que implican la ruptura de moléculas de combustible, por lo que están íntimamente ligados a los procesos de combustión. De forma esquemática, la formación de CO se puede representar por la reacción (R2.32) [12][21]:



donde R es un radical hidrocarbonado. La reacción del radical RCO para producir CO puede ocurrir vía descomposición térmica o vía reacción química con otros compuestos (O_2 , OH, O, H), siendo la primera la dominante. El CO formado durante el proceso se oxida a CO_2 con una tasa relativamente lenta comparada con la de formación de CO. La reacción principal de esta oxidación viene dada por la reacción (R2.33) [14][21][37][38]:



Tal y como expresa dicha reacción, resulta evidente que el proceso de oxidación a CO_2 es más eficiente si éste ocurre en una atmósfera en la cual esté presente alguna especie hidrogenada (como por ejemplo H_2O y H_2), de forma que se favorezca la formación del radical OH. Además, dicho radical no solamente facilita la destrucción de CO sino que también constituye el principal compuesto que se combina con el combustible para producir su oxidación. La velocidad a la cual se consume OH por reacciones con hidrocarburos es más rápida que la velocidad de la reacción (R2.33), por lo que a medida que disminuye la concentración de combustible sin quemar aumenta la disponibilidad del radical OH, favoreciendo así la destrucción de CO.

La oxidación del CO a través de la reacción (R2.34) es muy lenta y no es importante en procesos de combustión en los cuales existan cantidades significativas de OH en los gases de combustión [12].



También se ha demostrado la importancia que la concentración de CO puede tener sobre la tasa de conversión de NO a NO_2 [31]. Esta conversión está gobernada por la reacción (R2.21), en la cual los radicales HO_2 se forman principalmente por la reacción (R2.24). La presencia de CO en los gases de combustión acelera la producción de átomos de hidrógeno vía la reacción (R2.33), favoreciendo así la conversión de NO a NO_2 .

En los motores diesel, además del proceso de disociación del CO_2 a altas temperaturas, las principales fuentes de formación de CO se deben a la oxidación parcial del combustible mostrada en la reacción (R2.32) debido a la heterogeneidad del proceso de combustión [14]. Una de estas fuentes la constituyen zonas excesivamente pobres que no son capaces de soportar una rápida combustión, pues la llama no puede propagarse a través de ellas, causando el apagado conocido como *misfiring*. Otra fuente importante es la existencia de zonas excesivamente ricas que no son capaces de mezclarse con la suficiente cantidad de aire para producir la oxidación completa del

combustible, provocando la aparición de productos procedentes de la pirólisis del mismo. Por último, se debe destacar otro fenómeno como el apagado de la llama por efecto pared. Todos estos fenómenos, controlados principalmente por el proceso de mezcla combustible/aire y asociados con la inyección del combustible, no han sido tenidos en cuenta en el modelo desarrollado en esta tesis doctoral, sino que únicamente se ha considerado la formación de CO debido a la disociación del CO₂ y a la oxidación de hidrocarburos simples, como el etileno (C₂H₄) o el metano (CH₄), considerado éste último como representativo de la fase de combustión premezclada rica del chorro diesel (figura 2.2).

El hecho de no haber considerado la oxidación parcial del combustible en la formación de CO provoca, como también se comenta en el capítulo 5, diferencias importantes entre la emisión de CO experimental y modelada, debido a que la validación y ajuste del modelo desarrollado se ha efectuado empleando un motor diesel monocilíndrico con estrategias de inyección no muy actuales en el que dicha oxidación parcial puede ser importante, generando cantidades elevadas de CO (de hasta 900 ppm). Sin embargo, y dado que los procesos de inyección actuales (presiones de inyección cercanas a 2000 bar) han contribuido significativamente a mejorar el proceso de mezcla combustible/aire, es de esperar que los niveles de CO emitidos por motores diesel modernos sean insignificantes, siendo su principal fuente la disociación de CO₂ y la congelación del CO formado durante la carrera de expansión.

2.3.4. Óxidos de azufre (SO_x)

El azufre es una especie que se encuentra habitualmente en la mayoría de los combustibles, ya sea en forma de compuestos orgánicos (la mayoría) o inorgánicos. Debido a la peligrosidad de los óxidos de azufre (SO_x), se está haciendo un gran esfuerzo en reducir el azufre de los combustibles. Según el Real Decreto 1700/2003 [39], que traspone la Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, por la que se modifica la Directiva 98/70/CE (relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo), desde el 1 de Enero de 2005 el contenido máximo de azufre en los gasóleos de automoción (clase A) no puede superar los 50 ppm. Asimismo, desde dicha fecha ya deben estar disponibles para su comercialización en el mercado nacional gasóleos de automoción con un contenido máximo de azufre de 10 ppm, atendiendo a una distribución geográfica equilibrada. Además, a partir del 1 de Enero de 2009, el contenido máximo en azufre en los gasóleos de automoción no podrá superar los 10 ppm. Por estas razones, actualmente la mayor parte de los SO_x emitidos por fuentes antropogénicas provienen del uso del carbón.

Sin embargo, la reducción del contenido en azufre de los combustibles presenta a su vez algunos problemas, como por ejemplo el aumento de emisiones de CO₂ por parte de las empresas del refino como consecuencia del elevado consumo energético asociado a los procesos de hidrodeshulfuración, y también la pérdida de lubricidad que se produce en los MCIA al reducir el azufre, con el consecuente desgaste de sus componentes y la necesidad de aditivación.

De todos los compuestos sulfurados que se forman a las temperaturas y dosados de los procesos de combustión, el mayoritario es el SO₂, y en menor medida el SO₃ (si la mezcla es pobre). Si las condiciones son de mezcla rica, especies como el HS, H₂S y COS adquieren también importancia. El monóxido de azufre (SO) se puede formar a

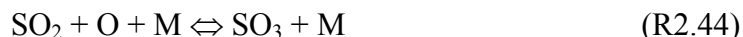
través de una gran variedad de reacciones entre compuestos oxigenados y especies sulfuradas, entre las que cabe destacar las siguientes [40]:



De igual forma, el SO puede ser oxidado a SO₂ mediante reacción con átomos de oxígeno (R2.41), radicales OH (R2.42) o con oxígeno molecular (R2.43), siendo la última de estas reacciones la menos importante.



Como ya se ha comentado anteriormente, los procesos de oxidación del SO₂ (reacciones (R2.44) y (R2.45)) conducen a la formación de trióxido de azufre, SO₃, estando estos procesos favorecidos por descensos en la temperatura del gas quemado. La conversión de SO₂ a SO₃ varía con el tipo de sistema de combustión, con valores que suelen estar comprendidos entre un 0.1% y un 2.5%. Sin embargo, Hunter [41], en su trabajo sobre formación de SO₃ en turbinas de gas, presenta casos en los cuales se han llegado a alcanzar porcentajes de conversión de hasta un 20%.



Las dos reacciones anteriores están muy desplazadas hacia la izquierda a las temperaturas típicas que se dan en los procesos de combustión habituales (mayores de 1500 K) y, además, son extremadamente lentas a ese nivel de temperaturas, lo que justifica que la formación de SO₃ esté muy limitada. Por otra parte e independientemente de la descomposición térmica que puede sufrir, el SO₃ se reduce a través de la reacción (R2.45) y de las siguientes dos reacciones:



Cullis y Mulcahy [42] y Hunter [41] consideran que la reacción (R2.44) es la más importante en los procesos de formación de SO₃, mientras que la reacción (R2.45) es la principal encargada de destruirlo. Aunque el contenido en azufre de los gasóleos actuales es muy bajo, en esta tesis doctoral se ha modelado la formación de SO_x debido principalmente a su contribución en el aumento de la capacidad de las partículas para adsorber hidrocarburos (efecto *scrubbing*) [43], lo cual complementará los trabajos comentados en el capítulo 1 sobre los procesos de formación de partículas realizados en el grupo.

2.3.5. Hidrocarburos sin quemar (HC's)

Los hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados (HC's) se emiten como consecuencia de una combustión incompleta del combustible. Esta irregular combustión puede producirse por varios motivos, como por ejemplo, apagado de la llama por efecto pared o por *misfiring*, insuficiente evaporación del combustible, fugas de escape, cortocircuito de la carga fresca (principalmente en motores de dos tiempos), combustible atrapado en pequeños volúmenes, dosados locales extremos y otras causas menos comunes [44].

La composición del combustible puede influir tanto cuantitativa como cualitativamente en la emisión de compuestos orgánicos. Combustibles que contienen altas proporciones de aromáticos y olefinas producen altas concentraciones de hidrocarburos reactivos. Sin embargo, muchos de los compuestos orgánicos encontrados en el escape no están presentes en el combustible, indicando por tanto que ocurren fenómenos de pirólisis y síntesis durante el proceso de combustión [12]. Para mezclas ligeramente pobres, donde existe exceso de oxígeno y la temperatura todavía es elevada, la aparición de hidrocarburos sin quemar en el escape es mínima, puesto que éstos se oxidan, aunque sólo sea parcialmente (formación de CO), en el colector y tubo de escape [45].

El efecto pared tiene una gran importancia en la formación de estas especies contaminantes. La mezcla de aire y combustible que está en las proximidades de la superficie de la culata, pistón y cilindro, tiene una gran facilidad para ceder calor, por lo que no alcanza una temperatura suficiente y la llama no progresa, deteniéndose a cierta distancia de dicha superficie. También en el huelgo existente entre el pistón y el cilindro ocurre un fenómeno similar, ya que debido al pequeño espesor de la película de aire y combustible no se alcanzan las condiciones necesarias para que tenga lugar la combustión.

Aunque actualmente las normativas que limitan las emisiones en los motores de automoción sólo regulan la cantidad total de hidrocarburos emitidos por un motor, es de esperar que, debido a la diferente toxicidad (principalmente de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAH) y reactividad atmosférica (especialmente de los aldehídos y cetonas) de estos compuestos, las futuras normativas anticontaminantes regulen también el tipo de hidrocarburo emitido. Las tablas 2.2 y 2.3 muestran, respectivamente, los PAH de mayor peligrosidad para la salud [46] y los PAH mayoritarios emitidos por un motor diesel [47]. Por ello, en los últimos años se está haciendo un gran esfuerzo en realizar estudios de caracterización de hidrocarburos en el escape de un motor, utilizando para ello habitualmente cromatógrafos de gases acoplados a espectrómetros de masas [48]. Los hidrocarburos totales se pueden dividir en volátiles y semivolátiles (se estudian separándolos del resto de componentes por desorción térmica), pesados (se pueden caracterizar al estudiar la composición de las partículas, ya que generalmente aparecen adsorbidos en éstas) y oxigenados, los cuales adquieren importancia al utilizar combustibles como los biodiesel.

Tabla 2.2. PAH perjudiciales para la salud [46]


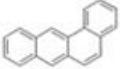

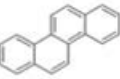

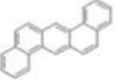

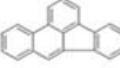

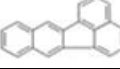







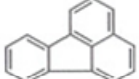

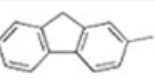
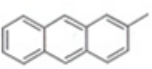
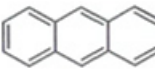
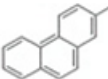

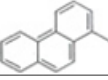
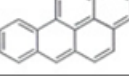
 Naftaleno	 Benzo(a)antraceno
 Acenafteno	 Criseno
 Acenaftileno	 Dibenzo(a,h)antraceno
 Fluoreno	 Benzo(b)fluoranteno
 Antraceno	 Benzo(k)fluoranteno
 Fenantreno	 Benzo(a)pireno
 Fluoranteno	 Benzo(ghi)perileno
 Pireno	 Indeno(1,2,3-cd)perileno

Tabla 2.3. PAH mayoritarios emitidos por un motor diesel [47]

 Fenantreno	 Fluoranteno
 Pireno	 2-metilfluoreno
 2-metilantraceno	 Antraceno
 2-metilfenantreno	 Benzo(ghi)fluoranteno
 1-metilfenantreno	 Benzo(a)pireno

Como ya se ha comentado, en este trabajo se ha considerado el metano (CH_4) y el etileno (C_2H_4) como los hidrocarburos sin quemar representativos de la combustión premezclada rica sufrida por el chorro diesel previa a su combustión completa por difusión. No obstante, la consideración de estos compuestos y de los productos intermedios por ellos generados supone un primer paso tanto en la estimación de la formación de NO súbito como en la futura ampliación del modelo de motor presentado en el capítulo 5 hacia otros hidrocarburos de mayor peso molecular.

2.4. Resumen

Uno de los principales objetivos de este capítulo consiste en estudiar de forma esquemática los fenómenos que tienen lugar durante el heterogéneo proceso de la combustión en un motor diesel, utilizando para ello el clásico diagrama en el que se comparan las evoluciones temporales de la masa de combustible inyectada, o tasa de inyección, y la liberación de calor, calculada habitualmente a partir de la medida de la presión instantánea en la cámara de combustión, tal y como se muestra en el capítulo 5. Este diagrama muestra las diferentes fases del proceso de combustión diesel, como son el tiempo de retraso, la combustión premezclada, la combustión por difusión y la combustión por difusión tardía. En los motores diesel actuales, en los que las presiones de sobrealimentación y de inyección son elevadas, la combustión por difusión es la fase predominante.

También se resume el modelo conceptual de combustión diesel desarrollado por Dec [2], elaborado utilizando técnicas de diagnóstico óptico y que describe con gran precisión la evolución espacial, temporal y de composición sufrida por un chorro gaseoso durante la etapa de combustión difusiva. Una de las conclusiones más importantes derivadas de dicho modelo conceptual es que el chorro de combustible, después de su atomización y evaporación y previamente a la combustión principal por difusión, sufre un proceso de combustión premezclada cuando el englobamiento de aire es tal que la relación combustible/aire se corresponde con un dosado relativo local (F_r) próximo a 4. El modelo propuesto por Dec ha sido utilizado como base para el desarrollo del modelo cinético-químico de combustión en motor objeto de esta tesis doctoral, y ha permitido simplificar los complejos mecanismos de reacción asociados con la oxidación del combustible.

El resto del capítulo está enfocado hacia el estudio de los contaminantes gaseosos más importantes emitidos por un motor diesel, centrándose en los óxidos de nitrógeno y en el monóxido de carbono. Se ha realizado una exhaustiva revisión bibliográfica acerca de los mecanismos de formación y destrucción de dichas emisiones, que ha permitido elaborar el esquema cinético presentado en el capítulo 4. Dicha revisión bibliográfica muestra que el NO es el componente mayoritario de los NO_x bajo las condiciones habituales de un motor diesel, y que el mecanismo térmico es el principal responsable de su formación. Sin embargo, y dado su altísimo potencial como gas de efecto invernadero, el N₂O empieza a adquirir protagonismo como consecuencia de las nuevas estrategias de reducción de emisiones empleadas en motores diesel (elevadas tasas de EGR y combustión premezclada pobre). En cuanto al CO, el modelo desarrollado en este trabajo para estimar su emisión sólo considera la disociación de las moléculas de CO₂ a altas temperaturas y la oxidación parcial de hidrocarburos intermedios de muy bajo peso molecular, como el etileno y el metano, y no tiene en cuenta la oxidación parcial del combustible en zonas localmente ricas, siendo ésta última menos importante en los motores diesel modernos debido a la mejora en los procesos de mezcla combustible/aire (altas presiones de inyección, inyecciones múltiples, etc.).

2.5. Referencias bibliográficas

- [1] Lapuerta, M., Armas, O., Hernández, J.J. "Diagnosis of DI Diesel combustion from in-cylinder pressure signal by estimation of mean thermodynamic properties of the gas". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 19, pp. 513-529. 1999.
- [2] Dec, J.E. "Conceptual model of DI Diesel combustion based on laser-sheet imaging". *SAE Technical Paper* 970873. 1997.
- [3] Flynn, P.F., Durrett, R.P., Hunter, H.L., zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C., Dec, J.E., Westbrook, C.K. "Diesel combustion: an integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics, and empirical validation". *SAE Technical Paper* 1999-01-0509. 1999.
- [4] Glassman, I. "Combustion". *Ed. Academic Press, Inc.* 1987.
- [5] Kamimoto, T., Kobayashi, H. "Combustion processes in diesel engines". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 17, pp. 163-189. 1991.
- [6] Egnell, R. "A simple approach to studying the relation between fuel rate, heat release rate and NO formation in diesel engines". *SAE Technical Paper* 1999-01-3548. 1999.
- [7] Ferguson, C.R., Kirkpatrick, A.T. "Internal combustion engines. Applied Thermosciences". Second edition. *Ed. John Wiley & Sons, Inc.* 2001.
- [8] Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A., Syverud, A.N. "JANAF Thermochemical Tables, Third Edition". *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1986.
- [9] Kuo, K.K. "Principles of combustion". *Ed. John Wiley & Sons.* 1986.
- [10] Levine, I.N. "Fisicoquímica". Tercera edición. *Ed. McGraw-Hill.* 1991.
- [11] Directiva 98/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de Octubre de 1998. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*. L 350/1-56. 1998.
- [12] Heywood, J.B. "Internal combustion engines fundamentals". *Ed. McGraw-Hill.* 1988.
- [13] Carreras, R., Comas, A., Calvo, A. "Cinética de formación del NO en procesos de combustión". *Cuadernos para la modelización y la experimentación*, n° 3. Universidad Politécnica de Cataluña. 1990.
- [14] Turns, S.R. "An introduction to combustion. Concepts and applications". *Ed. McGraw-Hill.* 1996.
- [15] Kilpinen, K. "NO_x emission formation in marine diesel engines - towards a quantitative understanding". *Marine News*, n° 2 (2003). Wartsila Corporation. 2003.
- [16] Lavoie, G.A., Heywood, J.B., Keck, J.C. "Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines". *Combustion Science and Technology*, Vol. 1, pp. 313-326. 1970.
- [17] Desantes, J.M., Lapuerta, M. "Fundamentos de combustión". *SPUPV* 91.657. 1991.

- [18] Henein, N.A. "Analysis of pollutant formation and control and fuel economy in diesel engines". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 165-207. 1976.
- [19] Miller, J.A., Bowman, C.T. "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, pp. 287-338. 1989.
- [20] Fenimore, C.P. "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames". *Thirteenth Symposium (international) on Combustion*, pp. 373-379. The Combustion Institute. 1971.
- [21] Bowman, C.T. "Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 33-45. 1975.
- [22] Tomeczek, J., Gradon, B. "The role of nitrous oxide in the mechanism of thermal nitric oxide formation within flame temperature range". *Combustion Science and Technology*, Vol. 125, pp. 159-180. 1997.
- [23] Miller, R., Davis, G., Lavoie, G., Newman, C., Gardner, T. "A super-extended Zeldovich mechanism for NO_x modeling and engine calibrations". *SAE Technical Paper 980781*. 1998.
- [24] Visona, S.P., Stanmore, B.R. "Prediction of nitric oxide formation in a turbulent premixed pulverised coal flame". *Proceedings of the Second International Conference on Combustion and Emissions Control of the Institute of Energy*. Londres (Reino Unido). 1995.
- [25] Visona, S.P., Stanmore, B.R. "Modeling NO_x release from a single coal particle: I. Formation of NO from volatile nitrogen". *Combustion and Flame*, Vol. 105, pp. 92-103. 1996.
- [26] Pedersen, L.S., Glarborg, P., Dam-Johansen, K. "A reduced reaction scheme for volatile nitrogen conversion in coal combustion". *Combustion Science and Technology*, Vol. 131, pp. 193-223. 1998.
- [27] Bozzelli, J.W., Dean, A.M. "O + NNH: a possible new route for NO_x formation in flames". *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 27, pp. 1097-1109. 1995.
- [28] Hayrust, A.N., Hutchinson, E.M. "Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure". *Combustion and Flame*, Vol. 114, pp. 274-279. 1998.
- [29] Konnov, A.A., Colson, G., de Ruyck, J. "The new route forming NO via NNH". *Combustion and Flame*, Vol. 121, pp. 548-550. 2000.
- [30] Lapuerta, M., Hernández, J.J., Armas, O. "Kinetic Modelling of Gaseous Emissions in a Diesel Engine". *SAE Technical Paper 2000-01-2939*. 2000.
- [31] Cariappa, C., Narney, J.K., Laster, W.R., Caton, J.A. "Effect of carbon monoxide on nitric oxide in exhaust gases". *Combustion Science and Technology*, Vol. 100, pp. 355-361. 1994.
- [32] Carslaw, D.C. "Evidence of an increasing NO₂/NO_x emissions ratio from road traffic emissions". *Atmospheric Environment*, Vol. 39, pp. 4793-4802. 2005.

- [33] Allansson, R., Maloney, C.A., Walker, A.P., Warren, J.P. "Sulphate production over the CRTTM: what fuel sulphur level is required to enable the EU 4 and EU 5 PM standards to be met?". *SAE Technical Paper* 2000-01-1875. 2000.
- [34] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). <http://www.unfccc.int/>.
- [35] Hayhurst, A.N., Lawrence, A.D. "Emissions of nitrous oxide from combustion sources". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 18, pp. 529-552. 1992.
- [36] Mann, M.D., Collings, M.E., Botros, P.E. "Nitrous oxide emissions in fluidized-bed combustion: fundamental chemistry and combustion testing". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 18, pp. 447-461. 1992.
- [37] Caretto, L.S. "Mathematical modeling of pollutant formation". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 47-71. 1976.
- [38] Bazari, Z. "A DI Diesel combustion and emission predictive capability for use in cycle simulation". *SAE Technical Paper* 920462. 1992.
- [39] BOE. Ministerio de Economía. "Real Decreto 1700/2003, de 15 de diciembre, por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de biocarburantes". *BOE* nº 307, pp. 45961-45971. 24 diciembre 2003.
- [40] Molero, J. "Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels". *PhD Thesis*. Universidad de Londres. 1998.
- [41] Hunter, S.C. "Formation of SO₃ in gas turbines". *Transactions of the ASME*, Vol. 104, pp. 44-51. 1982.
- [42] Cullis, C.F., Mulcahy, M.F.R. "The kinetics of combustion of gaseous sulphur compounds". *Combustion and Flame*, Vol. 18, pp. 225-292. 1972.
- [43] Durán, A., Monteagudo, J.M., Armas, O., Hernández, J.J. "Scrubbing effect on diesel particulate matter from transesterified waste oils blends". *Fuel*, Vol. 85, pp. 923-928. 2006.
- [44] Tinaut, F.V., Melgar, A., Horrillo, A.J. "Utilization of a quasi-dimensional model for predicting pollutant emissions in SI engines". *SAE Technical Paper* 1999-01-0223. 1999.
- [45] Muñoz, M., Payri, F. "Motores de combustión interna alternativos". *Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia*. 1983.
- [46] Environmental Protection Agency of United States. www.epa.gov.
- [47] Westerholm, R., Christensen, A., Törnqvist, M., Ehrenberg, L., Rannug, U., Sjögren, M., Rafter, J., Soontjens, M., Almén, J., Grägg, K. "Comparison of exhaust emissions from swedish environmental classified diesel fuel (MK1) and European program on emissions, fuels and engine technologies (EPEFE) reference fuel: A chemical and biological characterization, with viewpoints on cancer risk". *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, pp. 1748-1754. 2001.
- [48] Ballesteros, R., Hernández, J.J., Lyons, L.L., Tapia, A. "Speciation of Diesel exhaust hydrocarbons emissions using biofuels on an automotive engine". *THIESEL 2006 Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines*. 2006.

Capítulo 3

Revisión bibliográfica sobre el modelado de emisiones de NO_x y CO en motores diesel

Contenido

3.1. Introducción	45
3.2. Modelado del proceso de combustión diesel	46
3.3. Modelado de emisiones gaseosas diesel	49
3.3.1. Modelos basados en la hipótesis de equilibrio químico	49
3.3.2. Modelos basados en la hipótesis de equilibrio parcial	51
3.3.2.1. Modelos para el cálculo de NO _x	51
3.3.2.2. Modelos para el cálculo de CO y NO _x	58
3.3.3. Modelos basados en esquemas cinéticos	60
3.3.4. Modelos basados en correlaciones semiempíricas	62
3.3.4.1. Monóxido de carbono (CO)	62
3.3.4.2. NO súbito	64
3.3.4.3. NO procedente del combustible	65
3.4. Resumen	67
3.5. Referencias bibliográficas	68

3.1. Introducción

En los últimos años han adquirido una gran importancia los modelos de simulación de sistemas y procesos para ayudar a su futuro desarrollo y optimización. Estos modelos permiten predecir el comportamiento de dichos sistemas, complementando los estudios experimentales y ayudando en la interpretación de los resultados de los mismos. Además, permiten comprobar el funcionamiento y el acoplamiento de los diferentes componentes de un sistema en un momento temprano del desarrollo, y estudiar los parámetros que más influyen sobre una determinada variable. En lo referente a los motores diesel, se han desarrollado en las últimas décadas numerosos modelos y trabajos experimentales centrados en la combustión del chorro diesel, con el objetivo de proporcionar información para un mejor entendimiento de los procesos involucrados en este fenómeno, así como en la formación y destrucción de especies contaminantes. Estos modelos ayudan a que la tecnología actual tienda hacia motores más eficientes y menos contaminantes.

Los procesos termo-fluidodinámicos y cinético-químicos que tienen lugar en el interior de la cámara de combustión de un motor diesel son extremadamente complejos. A pesar de que muchos de esos procesos han sido ampliamente estudiados (atomización del chorro diesel, evaporación, etc.), todavía existen carencias importantes en el conocimiento de la fenomenología que los gobierna y, por lo tanto, sobre las bases teóricas que permiten su simulación. Dado que el desarrollo de un modelo que permita describir todos los fenómenos involucrados en la combustión diesel, así como la interacción entre los mismos, es una tarea extremadamente compleja, ambiciosa y no siempre abordable, los objetivos de un modelo deben estar claramente definidos y deben ser limitados, debiendo ser su estructura y contenido apropiados para alcanzar dichos objetivos [1].

Por otro lado, para eliminar o reducir las emisiones contaminantes producidas por un motor se requiere de un estudio exhaustivo de los mecanismos cinéticos que provocan la formación y destrucción de dichas especies. Además, aunque la predicción cuantitativa de los niveles de emisión es tarea complicada debido a la ya comentada complejidad de los fenómenos involucrados, la predicción de cambios relativos en dichos niveles causados por variaciones en alguna de las condiciones operativas del motor (régimen de giro, grado de carga, presión de inyección, etc.) es un trabajo más abordable que proporciona valiosa información sobre las causas de dichas emisiones, y es de gran utilidad para el diseño y optimización de futuros MCIA. Con dicho objetivo se ha desarrollado el modelo de emisiones de motor presentado en el capítulo 5 de este documento.

Los modelos químicos más sencillos de predicción de contaminantes se basan en el concepto de *equilibrio químico*, en los que se calcula la composición de los productos de la combustión asumiendo que los tiempos característicos de formación y destrucción de las especies son menores que los correspondientes a cambios en las propiedades termodinámicas del sistema (presión y temperatura). Dichos modelos únicamente tienen en cuenta las condiciones de presión y temperatura existentes en cada momento, y no sus evoluciones temporales. Sin embargo, en motores diesel y debido tanto al escaso tiempo de residencia de la mezcla en el interior del cilindro como a las bajas temperaturas existentes en determinados momentos del proceso de expansión, las concentraciones de varios compuestos contaminantes medidas en el escape difieren

sustancialmente de los valores calculados bajo la hipótesis de equilibrio químico, lo que demuestra la importancia de la cinética química en los procesos de formación y destrucción de estas especies, siendo necesario recurrir a modelos más complejos como los basados en *esquemas cinéticos*, en los que es necesario resolver sistemas de ecuaciones diferenciales rígidos. Una alternativa intermedia consiste en la resolución del problema empleando la hipótesis de *equilibrio parcial*, en la que se asume que las reacciones más lentas están cinéticamente controladas mientras que las más rápidas alcanzan el equilibrio, con la consiguiente reducción del número de ecuaciones diferenciales a resolver con respecto a los esquemas cinéticos completos. Otra hipótesis muy utilizada en estos planteamientos es asumir la condición de *estado estacionario* para alguna de las especies consideradas en el modelo, es decir, asumir que la concentración de dicha especie permanece constante debido a que la velocidad con la que se genera es igual a la velocidad con la que se destruye (lo que suele ser habitual para determinados compuestos intermedios).

Por último, una manera más realista de enfocar el modelado de especies contaminantes en motores diesel es dividir el chorro de combustible en diversos paquetes [2][3][4][5], de modo que cada uno de ellos tenga su propia evolución de temperatura y de concentración de especies, dotando así al código de la heterogeneidad que caracteriza el proceso de combustión diesel. Dichos modelos se denominan *multizona*, y esa ha sido la filosofía que se ha seguido en esta tesis doctoral.

En los apartados siguientes de este capítulo se hace una revisión de los distintos modelos encontrados en bibliografía destinados a simular el proceso de combustión en un motor diesel, y, especialmente, de aquellos empleados para predecir las emisiones gaseosas más importantes de dichos motores (como son los óxidos de nitrógeno y el monóxido de carbono), siendo ambos objetivo de esta tesis doctoral. Dicha revisión bibliográfica se ha centrado en modelos químicos, por ser ésta la base de los modelos planteados en los capítulos 4 y 5. Sin embargo, también existen modelos de formación y destrucción de especies contaminantes basados en otro tipo de técnicas matemáticas, como son los basados en redes neuronales, que permiten predecir las emisiones de alguna especie contaminante como el NO [6][7][8][9][10][11] pero que no aportan información sobre la fenomenología del proceso.

3.2. Modelado del proceso de combustión diesel

El proceso de combustión diesel es un fenómeno particularmente complejo y es el resultado de varios fenómenos tales como la atomización y evaporación del combustible, la mezcla del combustible gaseoso con los gases que le rodean (aire y gas de escape recirculado), autoignición de la mezcla, oxidación, turbulencia, interacción del combustible con las paredes de la cámara de combustión, transferencia de calor entre gases y hacia las paredes de la cámara, etc. Todos estos fenómenos tienen lugar en un flujo tridimensional, turbulento y no estacionario, en los que participa un combustible compuesto por una mezcla compleja de hidrocarburos y cuya descomposición química todavía no se conoce con detalle a día de hoy [12]. Además, todos los parámetros de operación de un motor influyen directamente en el proceso de combustión. Por todas estas circunstancias, es difícil predecir el momento y la forma en la que se libera el calor en la cámara de combustión. Sin embargo, el modelado del proceso de combustión diesel ha estado sometido en los últimos años a un continuo desarrollo, que ha permitido conocer con más detalle los fenómenos que tienen lugar en

dicho proceso, así como los parámetros más influyentes en la evolución de la liberación de calor instantánea.

Existen diferentes categorías en las que se pueden dividir los modelos de combustión. En una primera división, y dependiendo de si se calcula la presión instantánea en el interior de la cámara de combustión o por el contrario se emplean los datos medidos experimentalmente para dicha variable, los modelos de combustión pueden ser:

- *Modelos de diagnóstico*, los cuales, a partir de la medida experimental de la presión instantánea en cámara calculan la fracción de calor liberado (FQL), resolviendo para ello el primer principio de la termodinámica.
- *Modelos predictivos*, los cuales utilizan una ecuación empírica o ley matemática para estimar dicha fracción de calor liberado. A partir de este dato, y resolviendo también el primer principio de la termodinámica, son capaces de calcular la evolución de la presión instantánea en el interior del cilindro.

En función de la discretización considerada, tanto relativa a la geometría de la cámara de combustión como al movimiento del fluido, los modelos de combustión se pueden dividir en:

- *Modelos cero-dimensionales*: en los que no se modela el flujo, y por tanto no pueden predecir ninguna característica del movimiento del fluido relacionada con la geometría del motor.
- *Modelos cuasi-dimensionales*: los cuales consideran características geométricas específicas, como la forma del chorro diesel, además de las termodinámicas.
- *Modelos multi-dimensionales o fluidodinámicos* o CFD's (Dinámica de Fluidos Computacional): si las ecuaciones generales del modelo están basadas en un análisis completo y tridimensional del movimiento del fluido.

Además, estos modelos pueden ser *termodinámicos*, si las ecuaciones generales del modelo están basadas exclusivamente en la conservación de la energía, sin considerar ninguno de los fenómenos que controlan el proceso de combustión, o *fenomenológicos*, si además de la ecuación de conservación de la energía tienen en cuenta datos adicionales sobre uno o varios de los fenómenos que están implicados en el proceso de combustión, como la atomización del combustible líquido, su evaporación, la mezcla del combustible gaseoso con el aire, etc.

Los modelos termodinámicos predictivos para motores diesel se basan en la descripción matemática de la forma de la ley de liberación de calor, en la que el tiempo es la única variable independiente, sin tener en cuenta los procesos termo-químicos y físicos que controlan dicho proceso de liberación de calor. Dichos modelos suelen emplearse para el cálculo de las prestaciones del motor (evolución de presión, rendimiento, etc.) y, aunque de forma muy simplificada, para estimar la emisión de determinadas especies contaminantes. Tal y como afirman Wallace y col. [13], las funciones matemáticas más usadas en los modelos de combustión predictivos para la estimación de la ley de liberación de calor son la de Wiebe y la de Marzouk-Watson, que utiliza una doble función de Wiebe. Otras propuestas posteriores se aproximan

mejor a las condiciones de motor actuales, como son los trabajos de Witt y col. [14] y Chmela y col. [15] entre otros.

En el otro extremo, los modelos de combustión más complejos y más completos son los multi-dimensionales o CFD, de naturaleza fenomenológica. Dichos modelos proporcionan información acerca de la combustión y de los campos de flujo, resolviendo para ello las ecuaciones de conservación de masa, momento, energía y conservación de especies. Además, estos modelos son una herramienta capaz de describir de manera individual cada uno de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en el interior de la cámara de combustión durante el proceso de inyección-combustión, implementados dichos fenómenos en diversos submodelos. El inconveniente es que necesitan una gran cantidad de recursos informáticos (potencia y tiempo de cálculo), por lo que, para simular la formación de contaminantes, estos modelos recurren a mecanismos cinéticos muy reducidos para evitar tiempos de cálculo extremadamente elevados. De las herramientas informáticas más utilizadas en la actualidad, cabe destacar los códigos KIVA [16] y FLUENT [17]. El primero de ellos es un programa con mallas estructuradas para geometrías complejas que se utiliza para cálculos numéricos de flujos de fluidos transitorios y químicamente reactivos de 2 y 3 dimensiones, y es aplicable a flujos laminares o turbulentos, subsónicos o supersónicos, y que incluyan una o varias fases (combustible líquido y evaporado). FLUENT es otra de las herramientas más utilizadas en dinámica de fluidos, y está estructurado en diversos submodelos que permiten el estudio de flujos compresibles e incompresibles, transferencia de calor, transporte, procesos de combustión, turbulencia, etc.

Entre la simplicidad de los modelos termodinámicos y la complejidad de los multi-dimensionales, se encuentran los cuasi-dimensionales y los fenomenológicos. En estos modelos, la predicción de la ley de liberación de calor está basada en una descripción simplificada de los fenómenos físicos y químicos que controlan el proceso de inyección-combustión diesel. Esta aproximación fenomenológica del proceso de combustión diesel está basada en los modelos conceptuales, desarrollados a partir de trabajos experimentales, como los de Hiroyasu [18] o Dec [19]. Cabe destacar de entre los trabajos encontrados en bibliografía basados en aproximaciones fenomenológicas los de Wang y col. [20], Barba y col. [21], Cui y col. [22], Gao y Schreiber [23], Arrègle y col. [24][25], Arsie y col. [26] y Meng y col. [27].

Finalmente, un modelo puede ser *multizona* si discretiza el proceso de inyección en diversos paquetes de combustible que se queman de manera secuencial e independiente, considerando así la gran heterogeneidad que caracteriza el proceso de combustión diesel, y logrando de este modo una mejor predicción de las emisiones contaminantes. Como ya se ha comentado anteriormente, ésta es la filosofía que se ha seguido en esta tesis doctoral, al igual que en otros trabajos encontrados en bibliografía [3][4][13][18][22][27], donde la mezcla combustible/aire tanto previa como posterior a la combustión de cada paquete ha sido simulada de forma fenomenológica. Por lo tanto, el modelo mostrado en el capítulo 5 de este trabajo es cero-dimensional, fenomenológico y multizona. Como ya se ha comentado en el capítulo 1, la sencillez del modelo ha permitido la consideración de un mecanismo de reacción más detallado que los habitualmente empleados en motores diesel para estimar la emisión de contaminantes, como son el mecanismo de Zeldovich para NO_x o las correlaciones semiempíricas tanto para NO_x como para CO.

3.3. Modelado de emisiones gaseosas diesel

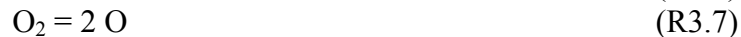
3.3.1. Modelos basados en la hipótesis de equilibrio químico

El cálculo de la composición en equilibrio de los productos de la combustión presenta dos grandes ventajas:

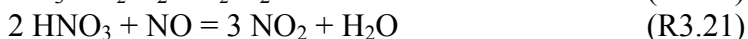
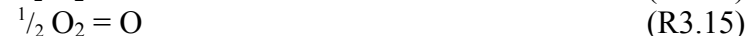
- Los compuestos mayoritarios que aparecen durante la combustión de un determinado combustible pueden estimarse de forma bastante aproximada mediante un modelo de este tipo.
- Debido a que las propiedades termodinámicas medias del gas quemado dependen básicamente de las especies que se encuentran en mayores cantidades, los modelos basados en el equilibrio químico describen de forma muy precisa dichas propiedades.

Por otra parte, debido a la fuerte dependencia de las constantes de velocidad de las reacciones cinéticas con la temperatura, la hipótesis de equilibrio químico puede emplearse para estimar la composición del gas quemado a elevadas temperaturas, del orden de la adiabática de llama, rango en el que las velocidades de reacción son tan altas que es posible aproximarse a la condición de equilibrio. Sin embargo, en procesos de combustión muy rápidos, como los que tienen lugar en motores diesel, a pesar de las elevadas temperaturas locales no existe suficiente tiempo como para alcanzar los valores de equilibrio, pudiendo esta hipótesis conducir a errores importantes.

Entre los trabajos clásicos que se encuentran en bibliografía basados en la hipótesis de equilibrio para el cálculo de la composición del gas quemado cabe destacar los propuestos por Olikara y Borman [28], Nightingale [29], Way [30] y Agrawal y Gupta [31]. Los tres primeros autores desarrollaron un modelo para su aplicación en MCIA, basado en 12 especies químicas (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO , H_2 , NO , OH , N , H , O y Ar) como integrantes de los productos de la combustión. Por su parte, Agrawal y Gupta [31], además de las doce especies anteriores, consideraron otros compuestos como el O_3 , NO_2 , HNO_3 , HCN , CH_4 , C (gas) y NH_3 , con el fin de ampliar el estudio a un rango más amplio de combustibles, así como de condiciones de presión, temperatura y dosado relativo. El método empleado por estos autores para la resolución del problema fue el de las constantes de equilibrio. Para las doce especies significativas que intervienen en los modelos propuestos por Way [30], Olikara y Borman [28] y Nightingale [29], se plantean 12 ecuaciones, las cinco ecuaciones de conservación de la masa para cada elemento considerado (C , H , O , N y Ar) y siete ecuaciones basadas en reacciones de equilibrio. Las reacciones químicas elegidas por Way se muestran a continuación:



Por otra parte, el sistema de ecuaciones planteado por Agrawal y Gupta [31], además de las cuatro ecuaciones derivadas de los balances másicos (C, H, O y N), utilizan las siguientes 14 reacciones de equilibrio:



Estudios más recientes, como el realizado por Oliveira y col. [32], extienden el cálculo de la composición en equilibrio de los productos de la combustión en MCIA hacia combustibles que puedan contener azufre en su estructura molecular. Por esta razón, y para tener en cuenta otras posibles especies que adquieren interés cuando se trabaja con dosados relativos extremos (muy ricos y/o muy pobres), los compuestos considerados por estos autores son N₂, O₂, CO₂, H₂O, CO, H₂, NO, OH, N, H, O, Ar, NO₂, NO₃, CH₄, SO, SO₂ y SO₃. Para resolver el sistema de ecuaciones planteado, Oliveira y col. [32] utilizan el método de Newton-Raphson, al igual que se ha hecho en el trabajo presentado en esta tesis doctoral (capítulo 4). El uso de un método numérico generalizado de este tipo dota de mayor flexibilidad al problema, pudiéndose modificar fácilmente el número de especies y/o reacciones con un bajo coste computacional.

Otro de los trabajos interesantes en este campo es el desarrollado por Rashidi [33], que propone un modelo para calcular la composición en equilibrio de cualquier hidrocarburo que no contenga azufre y para un amplio rango de dosados y temperaturas. Este autor también emplea el método de las constantes de equilibrio, con la particularidad de que el sistema de ecuaciones resultante se resuelve mediante la combinación de un método de sustitución sucesiva y el método de Newton-Raphson. De esta forma se consigue, por una parte, reducir las dificultades que presenta el segundo de estos dos métodos cuando se estudian mezclas ricas (excesivo número de incógnitas con órdenes de magnitud muy diferentes entre unas y otras), y por otra parte, asegurar una fácil y rápida convergencia en el rango de mezclas pobres, en el cual el método de sustitución sucesiva es muy eficiente. Debido a esto, Rashidi emplea el método de Newton-Raphson para calcular las concentraciones de las especies mayoritarias (como por ejemplo CO₂, H₂O, CO, H₂, O₂ y N₂), las cuales poseen órdenes de magnitud similares, utilizando posteriormente el método de sustitución sucesiva para calcular las concentraciones del resto de especies, cuyos valores son muy pequeños y, por lo tanto, tienen poco efecto sobre los correspondientes a los compuestos mayoritarios.

Rakopoulos y col. [34], basándose en el esquema de equilibrio propuesto por Vickland y col. (aplicado a la combustión de n-octano en motores de encendido

provocado), presentan un algoritmo que permite el cálculo de la composición de los productos de la combustión de n-dodecano en un motor diesel de forma rápida y precisa. Estos autores tienen en cuenta 11 especies (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO , H_2 , NO , OH , N , H y O) y reducen el sistema no lineal de 11 ecuaciones y 11 incógnitas resultante a otro sistema de 4 ecuaciones y 4 incógnitas (las fracciones molares de CO_2 , H , N y O). Después de calcular estas variables para una temperatura, presión y dosado relativo dados mediante el método de Newton-Raphson, se determinan a partir de ellas las fracciones molares de las otras 7 especies. Rakopoulos y col. prueban el algoritmo para diferentes condiciones (entre 1500 y 4000 K, 10 y 100 bar de presión y valores de dosado relativo hasta 3), obteniendo buenos resultados y pronosticando la versatilidad de dicho programa para otros combustibles.

A pesar de que no está dentro del campo de los MCIA, también es interesante señalar por su generalidad el trabajo llevado a cabo por Altafini y Mirandola [35], cuyo principal objetivo es el estudio de los procesos de gasificación de carbón, en los que se suele trabajar con dosados relativos altos (valores de F_r entre 2.5 y 5). Estos autores asumen que las reacciones de gasificación son lo suficientemente rápidas con respecto a los tiempos característicos del proceso como para alcanzar el equilibrio químico y consideran 19 especies químicas ($C(s)$, H , O , N , S , H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , COS , H_2O , H_2S , OH , NO , NH_3 , SO y SO_2). El método empleado para abordar el problema es el de minimización de la energía libre de Gibbs, mientras que el sistema de ecuaciones resultante se resuelve mediante el método matemático de Newton-Raphson.

Por último, destacar el modelo de equilibrio que incorpora el paquete informático CHEMKIN III [36], de reconocido prestigio en el campo de la combustión. Dicho modelo es una pequeña modificación del propuesto por Gordon y McBride [37] en el *NASA Chemical Equilibrium Program* y permite resolver cualquier problema de equilibrio independientemente del número de especies considerado. Su elevada versatilidad solamente es posible por el empleo del método de minimización de la energía libre de Gibbs.

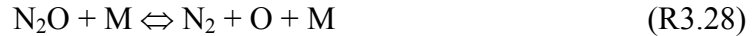
3.3.2. Modelos basados en la hipótesis de equilibrio parcial

3.3.2.1. Modelos para el cálculo de NO_x

Una forma sencilla de simular la evolución cinética de NO durante el ciclo termodinámico de un motor es recurrir a simplificaciones, como es el caso de los modelos que utilizan esquemas cinéticos reducidos, compuestos por las reacciones más importantes de formación y destrucción del óxido nítrico, y apoyados en el equilibrio para obtener la solución. De esta forma se obtiene una mayor precisión que con los modelos basados exclusivamente en el equilibrio, y empleando un tiempo de cálculo mucho menor que con los modelos basados en esquemas cinéticos completos. Por otra parte, el modelado de CO suele hacerse empleando ecuaciones semiempíricas resultantes de la realización de ensayos experimentales, describiéndose las aproximaciones más habituales en el apartado 3.3.4.1.

Como ya se ha comentado al principio de este capítulo, una simplificación muy utilizada para modelar la evolución cinética de una determinada especie es el concepto de *equilibrio parcial*, que consiste en asumir que las reacciones más rápidas alcanzan el equilibrio químico, mientras que las más lentas están cinéticamente controladas. El

modelo cinético de mayor aceptación para el cálculo del NO térmico (vía predominante de formación de este compuesto en motores diesel, tal y como se explicó en el capítulo 2) se basa en la teoría desarrollada por Lavoie y col. [38]. En dicho trabajo se asume que las reacciones que controlan la formación de NO son las propuestas en el mecanismo extendido de Zeldovich más las correspondientes a la posible influencia que pueda tener el N₂O intermedio. Dichas reacciones, aunque ya se mostraron en el capítulo 2, se vuelven a enumerar en este apartado para facilitar la comprensión de las ecuaciones planteadas:



Si se utilizan los subíndices 1 a 7 para las reacciones (R3.22) a (R3.28), y *f* (forward) y *b* (backward) para denotar el sentido de las reacciones anteriores, directo e inverso respectivamente, las ecuaciones que establecen la evolución de las concentraciones (kmol/m³) de NO, N y N₂O con el tiempo pueden expresarse como:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = & -k_{f1} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{NO}] + k_{b1} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}] + k_{f2} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{O}_2] - k_{b2} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}] + \\ & + k_{f3} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{OH}] - k_{b3} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{H}] + 2 \cdot k_{f6} \cdot [\text{O}] \cdot [\text{N}_2\text{O}] - 2 \cdot k_{b6} \cdot [\text{NO}]^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N}]}{dt} = & -k_{f1} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{NO}] + k_{b1} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}] - k_{f2} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{O}_2] + k_{b2} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}] - \\ & - k_{f3} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{OH}] + k_{b3} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{H}] \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = & -k_{f4} \cdot [\text{H}] \cdot [\text{N}_2\text{O}] + k_{b4} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{OH}] - k_{f5} \cdot [\text{O}] \cdot [\text{N}_2\text{O}] + k_{b5} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2] - \\ & - k_{f6} \cdot [\text{O}] \cdot [\text{N}_2\text{O}] + k_{b6} \cdot [\text{NO}]^2 - k_{f7} \cdot [\text{M}] \cdot [\text{N}_2\text{O}] + k_{b7} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}] \cdot [\text{M}] \end{aligned} \quad (3.3)$$

Para proceder a la resolución de este sistema de ecuaciones se recurre a las siguientes simplificaciones:

- La velocidad de formación de las especies no nitrogenadas, O₂, O, H y OH, es mucho mayor que la de las especies NO, N y N₂O. Por lo tanto, se asume que las concentraciones de las primeras cuatro especies son las correspondientes al equilibrio químico.
- Por ser la concentración de N₂ muy superior a las de NO y N, se puede suponer constante, y además, que su valor es el correspondiente a una situación de equilibrio químico.

Teniendo en cuenta que en la situación de equilibrio (subíndice *eq*) las velocidades de reacción (*R_i*) en sentido directo e inverso de las reacciones (R3.22) a (R3.28) son iguales, se puede escribir:

$$R_1 = k_{f1} \cdot [N]_{eq} \cdot [NO]_{eq} = k_{b1} \cdot [N_2]_{eq} \cdot [O]_{eq} \quad (3.4)$$

$$R_2 = k_{f2} \cdot [N]_{eq} \cdot [O_2]_{eq} = k_{b2} \cdot [NO]_{eq} \cdot [O]_{eq} \quad (3.5)$$

$$R_3 = k_{f3} \cdot [N]_{eq} \cdot [OH]_{eq} = k_{b3} \cdot [NO]_{eq} \cdot [H]_{eq} \quad (3.6)$$

$$R_4 = k_{f4} \cdot [H]_{eq} \cdot [N_2O]_{eq} = k_{b4} \cdot [N_2]_{eq} \cdot [OH]_{eq} \quad (3.7)$$

$$R_5 = k_{f5} \cdot [O]_{eq} \cdot [N_2O]_{eq} = k_{b5} \cdot [N_2]_{eq} \cdot [O_2]_{eq} \quad (3.8)$$

$$R_6 = k_{f6} \cdot [O]_{eq} \cdot [N_2O]_{eq} = k_{b6} \cdot [NO]_{eq} \cdot [NO]_{eq} \quad (3.9)$$

$$R_7 = k_{f7} \cdot [N_2O]_{eq} \cdot [M]_{eq} = k_{b7} \cdot [N_2]_{eq} \cdot [O]_{eq} \cdot [M]_{eq} \quad (3.10)$$

Sustituyendo estas siete últimas expresiones en las ecuaciones que expresan la variación de NO, N y N₂O con el tiempo (ecuaciones (3.1) (3.2) y (3.3)), y definiendo los siguientes parámetros:

$$\alpha = [NO]/[NO]_{eq} \quad (3.11)$$

$$\beta = [N]/[N]_{eq} \quad (3.12)$$

$$\gamma = [N_2O]/[N_2O]_{eq} \quad (3.13)$$

se obtiene:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d([NO] \cdot V)}{dt} = -\alpha \cdot (\beta \cdot R_1 + R_2 + R_3 + 2 \cdot \alpha \cdot R_6) + R_1 + \beta \cdot (R_2 + R_3) + 2 \cdot \gamma \cdot R_6 \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d([N] \cdot V)}{dt} = -\beta \cdot (\alpha \cdot R_1 + R_2 + R_3) + R_1 + \alpha \cdot (R_2 + R_3) \quad (3.15)$$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d([N_2O] \cdot V)}{dt} = -\gamma \cdot (R_4 + R_5 + R_6 + R_7) + R_4 + R_5 + \alpha^2 \cdot R_6 + R_7 \quad (3.16)$$

donde V es el volumen total ocupado por los productos de la combustión. La reactividad del nitrógeno atómico (N) y del óxido nítrico (N₂O) es tal que se puede asumir que estas especies se consumen al mismo ritmo al que se generan, y por lo tanto, que sus concentraciones permanecen constantes con el tiempo (aproximación del estado estacionario). Teniendo en cuenta esto, la parte derecha de las ecuaciones (3.15) y (3.16) se puede igualar a cero, obteniéndose las siguientes expresiones para los parámetros β y γ :

$$\beta = \frac{R_1 + \alpha \cdot (R_2 + R_3)}{\alpha \cdot R_1 + R_2 + R_3} \quad (3.17)$$

$$\gamma = \frac{R_4 + R_5 + \alpha^2 \cdot R_6 + R_7}{R_4 + R_5 + R_6 + R_7} \quad (3.18)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (3.14) se obtiene la expresión buscada, es decir, la ecuación que permite el cálculo del NO en cada instante de tiempo:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d([NO] \cdot V)}{dt} = 2 \cdot (1 - \alpha^2) \cdot \left[\frac{R_1}{1 + \frac{\alpha \cdot R_1}{(R_2 + R_3)}} + \frac{R_6}{1 + \frac{R_6}{(R_4 + R_5 + R_7)}} \right] \quad (3.19)$$

Este esquema, basado en una única ecuación diferencial, ha sido usado en este trabajo para comparar los resultados que proporciona con los que se obtienen utilizando un esquema más completo basado exclusivamente en la cinética y descrito en el capítulo 4. Existen numerosos trabajos clásicos sobre el modelado de óxidos de nitrógeno que han utilizado este método, la mayoría de los cuales no han tenido en cuenta el efecto del N₂O intermedio (segundo término del lado derecho de la ecuación (3.19)) por considerarlo despreciable frente al mecanismo extendido de Zeldovich. Cabe destacar los desarrollados por Nightingale [29], Komiyama y Heywood [39], Bowman [40], Hiroyasu y col. [18] y Kyriakides y col. [41]. Más recientemente, esta fórmula también ha sido adoptada por Carreras y col. [42], Bazari [43], Arcoumanis y Jou [44], Yoshizaki y col. [45], Patterson y col. [46], Desantes y col. [47], Egnell [3], Arsie y col. [48], Rakopoulos y Hountalas [4], Chan y col. [49], Wang y col. [20], Gao y Schreiber [23], Lyons [50].

Si se desprecia el efecto que el N₂O tiene sobre la formación de NO, hipótesis válida en la mayoría de los procesos de combustión excepto en aquellos que involucran mezclas homogéneas muy pobres y bajas temperaturas [38][51], y además se considera que la concentración de NO en los instantes iniciales de la combustión es mucho menor que la de equilibrio ($\alpha \ll 1$), es fácil comprobar la fuerte dependencia que la tasa de formación de NO tiene con la temperatura. Según esto, se puede escribir:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2 \cdot R_1 = 2 \cdot k_{b1} \cdot [O]_{eq} \cdot [N_2]_{eq} \quad (3.20)$$

y la concentración en equilibrio de átomos de oxígeno viene dada por,

$$[O]_{eq} = \frac{K_p \cdot [O_2]_{eq}^{1/2}}{(R \cdot T)^{1/2}} \quad (3.21)$$

donde K_p es la constante de equilibrio en función de las presiones parciales para la reacción (R3.15), que se puede calcular mediante la expresión (3.22) [1]:

$$K_p = 3.6 \cdot 10^3 \cdot \exp(-31090/T) \quad (\text{atm}^{1/2}) \quad (3.22)$$

Combinando las ecuaciones (3.20), (3.21) y (3.22), la tasa inicial de formación de NO puede escribirse como:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2 \cdot k_{b1} \cdot \frac{3.6 \cdot 10^3}{(R \cdot T)^{1/2}} \cdot \exp\left(\frac{-31090}{T}\right) \cdot [O_2]_{eq}^{1/2} \cdot [N_2]_{eq} \quad (3.23)$$

La fuerte dependencia de la tasa de formación de NO con la temperatura resulta evidente en el término exponencial de esta última ecuación. Altas concentraciones de O₂

y altas temperaturas conducen a elevados niveles de óxido nítrico. La expresión (3.23) ha sido utilizada por Timoney y col. [52] para evaluar de forma rápida y sencilla la formación de NO en el frente de llama de un motor diesel, no teniendo en cuenta estos autores la influencia del posterior proceso de enfriamiento por dilución en la formación y destrucción de dicha especie.

Stansel y col. [53] utilizaron una ecuación similar a la (3.23) para modelar las emisiones de NO producidas en un quemador de aire controlado, como los usados en la industria para el calentamiento de corrientes de gases (hornos, etc.), obteniendo buenos resultados cuando el equipo trabaja con mezclas estequiométricas y en un rango de temperaturas comprendido entre 2000 y 2300 K. Por otra parte, Wade y col. [54] utilizaron, en su trabajo sobre emisiones en motores diesel, una correlación más simple que sólo tiene en cuenta el efecto de la reacción (R3.22), por considerarla como la controlante del proceso, mientras que Qiao y col. [55] usaron una expresión similar a la (3.19) donde únicamente se considera la contribución de las reacciones (R3.22) y (R3.23). Por lo tanto, se puede afirmar que en la mayoría de las aplicaciones prácticas convencionales, el modelado de los procesos de formación y destrucción de NO a través del mecanismo de Zeldovich (reacciones (R3.22) y (R3.24)) se ha considerado suficiente para modelar la evolución cinética del NO, siendo muy pequeña la contribución de la reacción (R3.25) y de aquéllas que tienen en cuenta el efecto del N_2O . Sin embargo, y tal y como se verá en el capítulo 4, la consideración de un mecanismo cinético más detallado proporciona resultados más fiables, resaltando la importancia que la cinética tiene sobre la concentración de especies que intervienen en las reacciones de formación y destrucción de NO (como por ejemplo los radicales O, H y OH).

Merker y col. [56] proponen un modelo termodinámico de dos zonas para el cálculo de las emisiones de NO en motores diesel de inyección directa. Estos autores también utilizan un esquema cinético basado en la hipótesis de equilibrio parcial en el que asumen que las reacciones que tienen lugar en un hipotético frente de llama son lo suficientemente rápidas como para estar en una situación de equilibrio químico, mientras que las que ocurren en el seno del gas quemado, por reacción entre los distintos compuestos o por reacción de éstos con el aire en exceso, son más lentas y están cinéticamente controladas. En la primera zona (frente de llama) utilizan 5 reacciones en equilibrio (sistema C-H-O), mientras que para la segunda (seno del gas quemado) consideran un esquema cinético compuesto por 20 reacciones (sistemas C-H-O y NO_x). En este trabajo se considera que el nitrógeno molecular atraviesa el frente de llama sin reaccionar, es decir, se desprecia la formación de NO térmico y súbito que puede tener lugar en dicho frente.

Otro trabajo interesante en el campo del modelado de las emisiones de NO en MCIA es el desarrollado por Miller y col. [57], ya comentado en capítulos anteriores. Estos autores proponen un esquema cinético, denominado mecanismo super-extendido de Zeldovich (MSEZ), que considera 67 reacciones y 13 especies químicas (O, O_2 , OH, H, N_2 , N, NH, NH_2 , NH_3 , HNO, N_2O , NO_2 y NO) como las dominantes en los procesos de formación y destrucción del NO térmico, coincidiendo las tres primeras reacciones de este esquema con las del mecanismo extendido de Zeldovich. En este trabajo se afirma que el MSEZ es capaz de predecir las emisiones de NO con errores menores del 10% con respecto a los valores experimentales, tanto en un rango de mezclas pobres como ricas, mientras que el mecanismo extendido de Zeldovich puede conducir a

errores mayores del 50% dependiendo de las condiciones operativas. La forma de resolver el problema es similar a la propuesta por Lavoie y col. [38], ya que asumen estado estacionario para las especies N, NH, NH₂, NH₃, HNO, N₂O y NO₂ y que las concentraciones de N₂, O₂, O, OH y H son las de equilibrio. Debido a que a medida que aumenta la carga del motor la diferencia entre los resultados calculados y los medidos experimentalmente se acentúa, en este estudio se propone un parámetro de ajuste, calculado de forma empírica, cuyo objetivo es tener en cuenta la posible influencia que la presión pueda tener sobre las diferentes reacciones. Dicho parámetro de ajuste actúa reduciendo la velocidad de la reacción $N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$ a medida que aumenta la presión instantánea en el cilindro. Aún así, con el esquema planteado por estos autores no se consiguieron diferencias menores del 10% debido, principalmente, a la poca validez de la hipótesis de equilibrio químico para los radicales H, O y OH.

Más recientemente, Zabetta y Kilpinen [58] proponen un mecanismo cinético reducido para aplicarlo a códigos CFD, dado que los submodelos para predecir NO_x incluidos en dichas herramientas informáticas suelen estar desarrollados bajo condiciones en las que el combustible se quema con el aire de forma estequiométrica y homogénea, no teniendo en cuenta la heterogeneidad del proceso de combustión diesel. Estos autores proponen un esquema reducido de 10 reacciones cinéticas que incluyen el mecanismo térmico de formación de NO así como el mecanismo vía N₂O intermedio más una extensión de este último, además de un subconjunto de 3 reacciones de recombinación de radicales que son asumidas en equilibrio. Las concentraciones de los radicales O, OH y H son calculadas bajo hipótesis de equilibrio a partir de estas tres últimas reacciones, además de asumir la aproximación de estado estacionario para aquellas especies cuya concentración no varía de forma apreciable (N₂O, N, NH y HNO). Por último, se comparan los resultados obtenidos con este mecanismo reducido con los calculados considerando un esquema cinético detallado y con los de un submodelo simple de predicción de NO_x utilizado en un código CFD. La comparación muestra que el mecanismo reducido siempre predice de forma más precisa que el incluido en el modelo CFD.

Asimismo, Goldsworthy [59] presenta un modelo cero-dimensional multizona para el cálculo de emisiones de NO_x. En dicho trabajo se realiza un estudio en el que se comparan diversos esquemas reducidos de formación y destrucción de NO, en los que las concentraciones de N₂, O₂, O, H y OH son calculadas bajo la hipótesis de equilibrio parcial, y las especies N y N₂O se consideran en estado estacionario. El primero de los esquemas es el mecanismo extendido de Zeldovich. El segundo de ellos está compuesto por 5 reacciones, las tres del mecanismo extendido de Zeldovich más dos del N₂O intermedio. El tercero es el mecanismo utilizado por Zabetta y Kilpinen [58], siendo los otros dos combinaciones de los anteriores. Goldsworthy concluye que el mecanismo vía N₂O intermedio que proponen Zabetta y Kilpinen puede contribuir de forma apreciable a la formación de NO, sobre todo en condiciones donde la temperatura de combustión no sea excesivamente alta.

Löffler y col. [60] realizaron recientemente un estudio sobre modelos reducidos de formación de NO_x en combustión de gas natural para ser aplicados en modelos computacionales CFD. Estos autores estudian diversos mecanismos de formación de NO como el térmico, el súbito, vía N₂O intermedio y vía NNH. Centrándose en el mecanismo térmico, y asumiendo que la reacción $N + OH \rightleftharpoons NO + H$ es irreversible (y por tanto no es necesario conocer la concentración del radical H para hallar la

concentración de NO), proponen un primer modelo en el que las concentraciones de los radicales O y OH son calculadas a partir del equilibrio con O₂ y H₂O, respectivamente, así como un segundo modelo en el que la concentración de O se calcula asumiendo equilibrio parcial. Una conclusión importante derivada de este estudio es que a temperaturas superiores a 2200 K, los resultados obtenidos con estos modelos basados en equilibrio parcial son similares a los calculados mediante un modelo cinético detallado, aunque sobreestiman la formación de NO, especialmente cuando el tiempo de residencia a altas temperaturas es elevado. Por lo tanto, Löffler y col. aconsejan el uso de mecanismos cinéticos detallados para tales casos. Otra conclusión importante es que a partir de 1900 K, el mecanismo térmico es el más importante en cuanto a la formación de NO, mientras que a temperaturas inferiores cobran importancia los mecanismos vía N₂O intermedio y vía NNH. Según estos autores, y como es sabido, el mecanismo súbito es sólo considerable para condiciones de mezcla rica.

Por otra parte, y tal y como se mostró en el capítulo 2, el mecanismo de formación de NO a través del NNH se basa en dos reacciones (R2.20) y (R2.19), en la primera de ellas formándose el radical NNH y en la segunda su transformación en NO y NH por reacción con un átomo de oxígeno. Hayrust y Hutchinson [61] confirman en su trabajo que este mecanismo es más importante en llamas ricas con altas concentraciones de H, ya que se favorece la reacción (R2.20), y que esta vía de formación de NO es mucho menos sensible a la temperatura que el mecanismo térmico, y por tanto será más relevante en procesos en los que la temperatura local no sea demasiado elevada.

Considerando la reacción (R2.20) en equilibrio y suponiendo que todo el NH producido en la reacción (R2.19) se convierte a NO, la tasa de formación de óxido nítrico debida al mecanismo vía NNH viene dada por la ecuación (3.24):

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 \cdot k_{f19} \cdot K_{p20} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}] \cdot X_{\text{H}} \quad (3.24)$$

siendo k_{f19} la constante cinética en sentido directo de la reacción (R2.19), K_{p20} la constante de equilibrio expresada en presiones parciales de la reacción (R2.20), y X_{H} la fracción molar del hidrógeno atómico. El valor del producto de las constantes ($k_{f19} \cdot K_{p20}$) ha sido estudiado por diversos autores con el fin de ampliar el rango de temperaturas al cual puede ser aplicado [61][62][63]. A día de hoy no se han realizado estudios experimentales para evaluar la velocidad de la reacción (R2.19), aunque se han propuesto diversas estimaciones, como la de Bozzelli y Dean [64], los cuales estimaron un valor de esta constante cinética de $k_{f19} = 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para una temperatura de 2000 K. Hayrust y Hutchinson [61] observaron en una llama premezclada laminar de H₂/O₂/N₂ un aumento de la tasa de producción de NO que no podía ser explicada simplemente con el mecanismo de Zeldovich, por lo que atribuyeron este aumento al mecanismo vía NNH, y obtuvieron un valor del producto ($k_{f19} \cdot K_{p20}$) = $1.4 \cdot 10^9 \cdot \exp(-2760/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para un rango de temperatura de 1800-2500 K. A través de estudios termoquímicos del NO, estos autores determinaron la constante de equilibrio de la reacción (R2.20) y también obtuvieron un valor de $k_{f19} = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el mismo rango de temperatura anterior, valor similar al estimado por Bozzelli y Dean [64]. Konnov y col. [62] obtienen un valor de ($k_{f19} \cdot K_{p20}$) = $1.5 \cdot 10^9 \cdot \exp(-3600/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la combustión de hidrógeno en un reactor de mezcla completa y para un rango de temperatura mayor (1400-2500 K). Estos autores afirman que a bajas

temperaturas (1400-1560 K) y tiempos de residencia pequeños, la formación de NO vía NNH es importante incluso en mezclas pobres.

3.3.2.2. Modelos para el cálculo de CO y NO_x

Uno de los trabajos clásicos que utilizan un esquema en equilibrio parcial para el estudio de la evolución de los productos de la combustión es el propuesto por Keck y Gillespie [65]. El modelo desarrollado considera 14 especies como integrantes del gas quemado (N₂, CO₂, H₂O, CO, O₂, NO, OH, O, H₂, H, NO₂, N₂O, HCO y N) y asume que las únicas reacciones cinéticamente controladas son las que incluyen un tercer cuerpo, M (reacciones de recombinación de radicales y de disociación). Estos autores realizaron un estudio comparando los valores de CO y NO obtenidos con el modelo de equilibrio químico parcial y los que se obtienen considerando equilibrio químico completo. Una conclusión importante que se desprende de dicho estudio es el enorme acuerdo existente entre ambas concentraciones cuando el nivel de temperaturas es elevado (mayores de 2200 K), empezando a aparecer diferencias importantes para temperaturas inferiores a 1900 K. Los resultados obtenidos con el modelo de equilibrio parcial para el CO son comparables con los que normalmente se miden en el escape de los MCIAs, lo que indica la importancia de las reacciones que incluyen un tercer cuerpo en la formación y destrucción de CO. En el caso del NO, los resultados fueron muy inferiores a los medidos experimentalmente, por lo que los autores afirman que para obtener precisión en la predicción del NO resulta necesario considerar que algunas de las reacciones que no incluyen un tercer cuerpo también están cinéticamente controladas.

Otro de los trabajos clásicos que se han realizado en este campo es el propuesto por Way [30]. Este autor desarrolla, además de un modelo de equilibrio químico del cual se ha hablado anteriormente, un método para el cálculo de la composición de los productos de la combustión basado en la hipótesis de equilibrio parcial. Para ello, y junto con las reacciones correspondientes al mecanismo extendido de Zeldovich (R3.22, R3.23 y R3.24), presenta el siguiente esquema cinético:



Basándose en los resultados obtenidos por H. K. Newhal, Way [30] propone que las reacciones (R3.29) a (R3.33) son tan rápidas que se pueden asumir en equilibrio, estando el resto cinéticamente controladas. Comparando los resultados obtenidos con los de otros autores que utilizaron esquemas similares en los cuales se asume que todas las reacciones están cinéticamente controladas, Way obtiene resultados muy parecidos con tiempos de ejecución del orden de 100 veces menores. Otra conclusión importante que se desprende de dicho trabajo es que las desviaciones respecto del equilibrio para los sistemas N-O y C-H-O ocurren para temperaturas muy distintas en uno y otro caso: en la región en la cual la formación de NO es importante, el sistema C-H-O se encuentra

prácticamente en equilibrio, mientras que en el rango de temperaturas en el que la cinética del sistema C-H-O es importante, las velocidades de reacción del NO son prácticamente despreciables. Por lo tanto, para el cálculo de la evolución cinética del NO exclusivamente, este autor concluye que resulta una buena aproximación asumir que todas las reacciones, excepto las que describen la formación y destrucción de esta especie (R3.22, R3.23 y R3.24), se encuentran en equilibrio químico.

Zanforlin y col. [66] estudiaron la importancia relativa que los procesos de mezcla y la cinética química tienen sobre el proceso de combustión en motores diesel. En este trabajo se asume que la conversión del combustible en productos finales, CO₂ y H₂O, se efectúa en tres pasos, cada uno de los cuales involucra una serie de reacciones elementales, y considera que la combustión ha empezado cuando las cantidades de CO₂ y H₂O son significativas. El primero de estos pasos tiene en cuenta la velocidad de consumo del combustible para su transformación en los compuestos intermedios CO y H₂, el segundo considera la oxidación del CO a CO₂, mientras que el tercer paso contempla la transformación de H₂ en H₂O. Se asume que el primer paso está totalmente controlado por las condiciones de mezcla, mientras que los otros dos lo están por la cinética química (es decir, son reacciones que tienen lugar en un ambiente perfectamente mezclado). Ambos modelos, el basado en la turbulencia y el basado en la cinética, fueron integrados en un programa que permite el cálculo de la evolución de las variables termodinámicas en el interior de la cámara de combustión. La conclusión más relevante que se desprende de este trabajo es que un modelo en el que se asuma que el proceso de combustión está totalmente gobernado por la cinética química, predice tiempos de retraso demasiado largos, sobre todo cuando la inyección está retrasada, siendo necesario el empleo de un modelo de mezcla turbulenta para obtener resultados más precisos. Sin embargo, existe bastante acuerdo entre los valores medidos y calculados para la presión y el calor liberado, aunque la capacidad del modelo para predecir CO e hidrocarburos sin quemar está bastante limitada. Esto último se debe a que la resolución de la cinética se realiza bajo la hipótesis de equilibrio parcial, asumiendo que las reacciones que conducen a la formación de CO y H₂ se encuentran en equilibrio, y bajo la hipótesis de estado estacionario para especies tan importantes como los radicales H, O y OH.

Arsie y col. [48] calculan en su trabajo sobre motores de encendido provocado la evolución de la concentración de CO basándose en dos reacciones como las controlantes del proceso, (R2.33) y (R2.34), cuyas constantes cinéticas vienen dadas por las ecuaciones (3.25) y (3.26):

$$k_{f(R2.33)} = 6.76 \cdot 10^{10} \cdot \exp(T/1102) \quad (3.25)$$

$$k_{f(R2.34)} = 2.5 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-24055/T) \quad (3.26)$$

Asumiendo que las concentraciones de OH, CO₂ y O₂ son las de equilibrio, la evolución de la concentración de CO se puede calcular mediante la ecuación (3.27):

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{CO}}{dt} = (R_1 + R_2) \cdot \left(1 - \frac{[CO]}{[CO]_{eq}} \right) \quad (3.27)$$

donde R_1 y R_2 son, respectivamente, las velocidades de reacción en sentido directo de las reacciones (R2.33) y (R2.34):

$$R_1 = k_{f(R.2.33)} \cdot [\text{CO}]_{eq} \cdot [\text{OH}]_{eq} \quad (3.28)$$

$$R_2 = k_{f(R.2.34)} \cdot [\text{CO}]_{eq} \cdot [\text{O}_2]_{eq} \quad (3.29)$$

Estos últimos autores obtuvieron un buen acuerdo entre los valores de CO calculados y los medidos en el escape de un motor de gasolina, apareciendo algunas diferencias únicamente en el rango de mezclas pobres. Como ya se ha comentado anteriormente, en este tipo de motores, la principal causa de formación de CO es la disociación de las moléculas de CO₂, por lo que no es de extrañar que un modelo basado únicamente en este fenómeno sea suficiente para predecir con cierta exactitud los valores medidos. Sin embargo, en el caso de sistemas de combustión que trabajen con mezclas heterogéneas, como es el caso de los motores diesel, un modelo como el planteado por Arsie y col. [48] no sería suficiente para predecir la formación de CO, debido a que, tal y como se indicó en el capítulo 2, en dichos motores adquiere una gran importancia la oxidación parcial del combustible como fuente de formación de CO.

3.3.3. Modelos basados en esquemas cinéticos

Aunque la hipótesis de equilibrio químico es válida para el cálculo de las propiedades termodinámicas medias del gas quemado resultante de un proceso de combustión y para la estimación de las concentraciones de los componentes mayoritarios de dicho gas, esta hipótesis no es suficiente para el cálculo de las concentraciones de determinadas especies de interés, como es el caso de los contaminantes (NO_x, CO y SO_x principalmente), ni de otros compuestos, como los radicales H, O y OH, de elevada influencia en la cinética del NO y del CO. Para la determinación de las emisiones de estas especies resulta necesario contemplar aspectos cinético-químicos.

Uno de los principales problemas asociados con el modelado cinético es la dificultad para resolver el sistema de ecuaciones resultante. Mientras que el cálculo de la composición en equilibrio conduce a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, en el caso de un modelo cinético químico se llega a un sistema rígido (constantes de tiempo muy diferentes entre unas especies y otras) de ecuaciones diferenciales. Dicha condición de rigidez provoca que los métodos numéricos habitualmente empleados para resolver este tipo de sistemas necesiten grandes tiempos de cálculo, ya que requieren de pasos de integración excesivamente pequeños. El desarrollo en los últimos años de la tecnología de los procesadores de los ordenadores ha permitido abordar este tipo de problemas. A pesar de esto, la cinética asociada con los procesos de combustión es extremadamente compleja, involucrando un gran número de especies y reacciones, lo que obliga a la utilización de métodos para reducir los mecanismos de reacción planteados [67][68][69].

Pipho y col. [70], en su estudio sobre la formación de NO₂ en motores diesel de inyección directa, plantean un esquema cinético compuesto por 81 reacciones y 27 especies, basado en la combustión premezclada de metano y desarrollado en la NASA. Aunque dicho proceso de combustión es muy diferente a la combustión heterogénea que tiene lugar en un motor diesel, los resultados proporcionados por el modelo permiten explicar algunas tendencias. Entre los resultados interesantes que se desprenden de este trabajo, cabe destacar las elevadas conversiones de NO₂ a NO observadas por estos autores durante la carrera de expansión cuando el motor trabaja a altas cargas. Por el

contrario, la cantidad de NO_2 en el escape crece a medida que la carga del motor disminuye. Esta conclusión es totalmente coherente con lo explicado en el capítulo 2, en el cual se decía que los dosados relativos elevados conducen a mayores niveles de temperatura en el interior de la cámara de combustión y favorecen la producción de radicales H y O, importantes en las reacciones de destrucción del NO_2 (reacciones (R2.22) y (R2.23)).

En otro trabajo, Kusaka y col. [71] emplearon un esquema cinético detallado (incluyendo 302 reacciones y 60 especies químicas) para estudiar las reacciones asociadas al proceso de compresión de la mezcla de reactivos, considerado como adiabático, y predecir el picado en motores de encendido provocado alimentados con gas natural. Además, en dicho trabajo también se estudia la influencia que diversos parámetros tales como la tasa de EGR, el avance a la inyección o la presión de inyección tienen sobre la presión media efectiva, la eficiencia térmica y las emisiones de NO_x . Para la resolución del esquema cinético detallado, los autores utilizaron la herramienta informática CHEMKIN II.

Otro trabajo interesante que se encuentra enmarcado en este contexto es el presentado por Glarborg y col. [72]. Estos autores presentan un esquema cinético muy completo compuesto por 438 reacciones para estudiar la importancia de las reacciones entre diferentes especies hidrocarbonadas, constituidas por uno o dos átomos de carbono (como son el CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 y C_2H_6), y el NO en un rango de temperaturas comprendido entre 800 y 1500 K. El objetivo de este trabajo era comprender el complejo proceso de *reburning*, mediante el cual parte del NO formado es destruido mediante reacción con compuestos CH_x , cuya concentración es importante cuando la combustión tiene lugar en condiciones de mezcla rica. Los resultados del modelo indican que las reacciones entre el NO y las especies HCCO y CH_3 son las más importantes para reducir las emisiones del primero. Estos resultados presentan un total acuerdo con los obtenidos en otros trabajos similares, como el de Meunier y col. [73], que trata de la formación y destrucción de NO en llamas de difusión turbulenta de propano, y el de Dupont y Williams [74], que estudia las llamas ricas de metano (típicas en quemadores usados para calefacción doméstica). En ambos estudios se afirma que la transformación de parte del NO formado a HCN, especie que a su vez puede convertirse en N_2 y NO, provoca un descenso en la concentración de NO. Aunque los dos trabajos anteriores no han sido realizados para una aplicación práctica específica sino que más bien constituyen estudios de laboratorio, sus resultados son extrapolables a sistemas de combustión en los cuales tanto los NO_x como los hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados formen parte de los productos de la combustión, como ocurre en motores diesel.

Sin embargo, la gran mayoría de trabajos encontrados en bibliografía que utilizan esquemas cinéticos complejos están destinados a estudiar la oxidación del combustible, así como evaluar el tiempo de retraso químico del mismo bajo diversas condiciones (cuya principal aplicación es la combustión HCCI o la predicción del picado en motores de encendido provocado). Algunos ejemplos son el trabajo presentado por Curran y col. [75] en el que estudian el proceso de oxidación del n-heptano, un combustible muy utilizado como sustitutivo del diesel en modelos cinéticos; el mecanismo de GriMech [76] para modelar el gas natural; el trabajo de Ranzi y col. [77], y el mecanismo de oxidación del metano propuesto por el grupo de investigación de la Universidad de Leeds [78].

Debido a las altas exigencias computacionales que requiere un modelo cinético detallado y al complejo proceso de oxidación del combustible diesel, en el modelo presentado en esta tesis doctoral, tal y como se ha comentado en capítulos anteriores y siguiendo la descripción conceptual del proceso de combustión diesel de Dec, se ha considerado que dicho combustible sufre una oxidación parcial en condiciones de mezcla rica, convirtiendo así dicho combustible en una mezcla gaseosa rica en CH₄, CO y H₂, cuya composición es la de equilibrio a la temperatura adiabática de llama correspondiente.

3.3.4. Modelos basados en correlaciones semiempíricas

3.3.4.1. Monóxido de carbono (CO)

Al igual que le ocurre al NO, para el cálculo de las emisiones de CO también se requiere de modelos cinéticos o aproximaciones basadas en ecuaciones empíricas, debido al distanciamiento que esta especie presenta respecto de su valor de equilibrio, sobre todo durante el proceso de enfriamiento del gas quemado. Existen numerosos trabajos, la mayoría de ellos de aplicación en MCIA, que tratan de predecir la evolución cinética de CO utilizando ecuaciones empíricas en las que se asume que las concentraciones del resto de especies involucradas en el proceso son las correspondientes a una situación de equilibrio químico.

Horlock y Winterbone [79] proponen una expresión que relaciona la concentración instantánea de CO con su valor de equilibrio, evaluado en el mismo instante de tiempo, y con la máxima concentración calculada hasta ese instante de tiempo ($[CO]_{max}$):

$$[CO] = [CO]_{eq} + f_{CO} \cdot ([CO]_{max} - [CO]_{eq}) \quad (3.30)$$

El valor del factor f_{CO} oscila entre 0 y 1, y se obtiene a partir de datos experimentales. Si f_{CO} es cero, la concentración de CO es la correspondiente al valor de equilibrio en cada instante ($[CO]_{eq}$), y si f_{CO} es 1, la concentración de CO queda congelada en su valor máximo ($[CO]_{max}$). Cabe señalar que el empleo de un factor de este tipo facilita la simulación de las emisiones de CO en un motor, pero no ayuda a entender los procesos de formación y destrucción del mismo.

El modelo propuesto por Bazari [43] plantea dos ecuaciones simultáneas (una de formación y otra de oxidación) que establecen la cantidad de CO existente en un instante del ciclo termodinámico de un MCIA y, por tanto, considera que la concentración de CO es distinta a la de equilibrio desde el principio. Este autor asume que la velocidad de formación de CO es proporcional a la concentración del combustible y a la temperatura, ya que éstos son los dos parámetros que controlan la velocidad de descomposición y oxidación del combustible. La ecuación que determina dicha velocidad viene dada por:

$$\frac{dm_{CO_{for}}}{dt} = A_{for} \cdot m_{fg} \cdot p^{0.5} \cdot \exp(-12000/T) \quad (3.31)$$

donde $m_{CO_{for}}$ es la masa de CO formada en cada instante, A_{for} un coeficiente de ajuste, m_{fg} la masa de combustible evaporada y no quemada, p la presión y T la temperatura.

Por otra parte, aunque la oxidación del CO puede ocurrir por diferentes mecanismos de reacción, Bazari, basándose en trabajos anteriores [80], asume que la principal reacción de oxidación es la que tiene en cuenta al radical OH (reacción (R2.33) del capítulo 2). Considerando la reacción anterior en equilibrio y que la concentración de todas las especies excepto el CO se encuentran en equilibrio, y conociendo la expresión en función de la temperatura de la reacción (R2.33) en sentido directo [40], se llega a la ecuación (3.32):

$$\frac{dn_{CO_{oxi}}}{dt} = 6.76 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{T}{1102}\right) \cdot [OH] \cdot (n_{CO} - (n_{CO})_{eq}) \quad (3.32)$$

donde n_{CO} representa los moles de CO. Por tanto, el balance neto de CO en un instante de tiempo (ecuación (3.33)) vendrá determinado por la cantidad formada (ecuación (3.31)) menos la cantidad oxidada (ecuación (3.32)), donde PM_{CO} es el peso molecular del CO:

$$\frac{dm_{CO}}{dt} = \frac{dm_{CO_{for}}}{dt} - PM_{CO} \cdot \frac{dn_{CO_{oxi}}}{dt} \quad (3.33)$$

Bazari [43] observó que la concentración de CO calculada a partir de la ecuación anterior sigue una tendencia similar al cálculo basado en la hipótesis de equilibrio químico, excepto en la parte final del proceso de combustión durante la cual se produce la congelación de dicha especie como consecuencia de las bajas temperaturas.

Por el contrario, el modelo propuesto por Dryer y Glassman y recogido por Williams [81], respeta la evolución de la concentración de CO calculada bajo la hipótesis de equilibrio hasta el punto en que esta alcanza su máximo valor ($[(n_{CO})_{eq}]_{max}$), momento definido como t_{max} , a partir del cual corrige la oxidación según la siguiente expresión,

$$\frac{dn_{CO_{oxi}}}{dt} = 1.265 \cdot 10^{10} \cdot n_{CO} \cdot [O_2]^{1/4} \cdot [H_2O]^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-20202}{T}\right) \quad (3.34)$$

quedando el balance final como:

$$n_{CO} = [(n_{CO})_{eq}]_{max} - \int_{t_{max}}^t \frac{dn_{CO_{oxi}}}{dt} dt \quad (3.35)$$

El modelo de Dryer y Glassman [81] y el de Bazari [43] han sido usados por Desantes y col. [82] en su estudio sobre mapas de formación y emisión de contaminantes en motores diesel, llegando a dos conclusiones importantes:

- Los valores de máxima concentración obtenidos por Dryer y Glassman son los correspondientes al equilibrio químico, mientras que los obtenidos por Bazari son algo menores, no solamente porque la oxidación se calcula desde el principio, sino también porque la tasa de formación propuesta es más lenta que la de equilibrio.
- La emisión de CO obtenida a partir del modelo de Bazari muestra mayor sensibilidad a variaciones de temperatura de combustión que a variaciones de dosado local, mientras que los mapas de Dryer y Glassman muestran que el

dosado local tiene un papel preponderante, lo cual presenta un mayor acuerdo con la evidencia experimental.

Una correlación similar a la (3.34) ha sido planteada por Howard y col. [40] para la oxidación del CO (ecuación (3.36)):

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{CO}_{\text{oxi}}}}{dt} = -1.3 \cdot 10^8 \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{O}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-15100}{T}\right) \quad (\text{mol/m}^3/\text{s}) \quad (3.36)$$

Stansel y col. [53], en su trabajo sobre quemadores, parten de la ecuación (3.36) para obtener una expresión que relaciona directamente la velocidad de oxidación del CO con la temperatura. Estos autores utilizan un programa de cálculo de la composición en equilibrio [37] en un rango limitado de temperatura (entre 900 y 1700 K) y de dosado relativo (entre 0.1 y 0.6) para obtener dos expresiones que permiten el cálculo de las cantidades de O₂ y de H₂O en función exclusivamente de la temperatura. Sustituyendo estas dos expresiones en la ecuación (3.36) se llega a la ecuación (3.37):

$$-\frac{d[\text{CO}]_{\text{oxi}}}{dt} = 5.81 \cdot 10^7 \cdot [\text{CO}] \cdot \exp\left(\frac{-14233}{T}\right) \quad (\text{mol/m}^3/\text{s}) \quad (3.37)$$

Los autores anteriores observaron que el rango de temperatura que más influye sobre las reacciones de oxidación del CO se encuentra en torno a los 1100 K, produciéndose la congelación en la concentración de esta especie para temperaturas inferiores [80].

3.3.4.2. NO súbito

Tal y como se mostró en el capítulo 2, este mecanismo es importante en mezclas ricas y está asociado a tiempos de residencia en la llama cortos. La cantidad de NO súbito es proporcional al número de átomos de carbono presentes en la molécula del combustible. Debido a la complejidad de los procesos involucrados, se suele utilizar una ecuación empírica basada en datos experimentales para predecir la emisión de NO súbito (ecuación (3.38)), inicialmente propuesta por De Soete y utilizada en numerosos trabajos [73][83][84][85][86][87][88],

$$\frac{d[\text{NO}]_{\text{pr}}}{dt} = f_{\text{pr}} \cdot K_{\text{pr}} \cdot [\text{O}_2]^b \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{Combustible}] \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.38)$$

En la ecuación anterior, K_{pr} representa la constante de proporcionalidad entre la tasa de formación de NO súbito con el resto de parámetros, T la temperatura absoluta, R la constante universal de los gases y b el orden parcial de la reacción con respecto a la concentración de oxígeno, calculado del siguiente modo:

$$b = \begin{cases} 1 & X_{\text{O}_2} \leq 4.1 \cdot 10^{-3} \\ -3.95 - 0.95 \cdot \ln X_{\text{O}_2} & 4.1 \cdot 10^{-3} \leq X_{\text{O}_2} \leq 1.11 \cdot 10^{-2} \\ -0.35 - 0.1 \cdot \ln X_{\text{O}_2} & 1.11 \cdot 10^{-2} \leq X_{\text{O}_2} \leq 3 \cdot 10^{-2} \\ 0 & X_{\text{O}_2} \geq 3 \cdot 10^{-2} \end{cases} \quad (3.39)$$

donde X_{O_2} es la fracción molar de oxígeno. El factor de corrección f_{pr} se calcula con la siguiente correlación,

$$f_{pr} = 4.75 + 0.0819 \cdot n - 23.2 \cdot F_r + 32.0 \cdot F_r^2 - 12.2 \cdot F_r^3 \quad (3.40)$$

siendo F_r es el dosado relativo y n el número de átomos de carbono en la molécula de combustible.

Por otra parte, Miller y col. [57] y Dodge y col. [89], en su trabajo cinético de emisiones de NO en MCIA, modelan el NO súbito a través de una ecuación empírica menos exacta que la anterior, sugerida por Moore, y que considera únicamente los efectos del dosado relativo y de la presión (ecuación 3.41),

$$[NO]_{prompt} = f(F_r) \cdot p^{0.5} \cdot [NO]_{eq} \quad (3.41)$$

donde p es la presión en atmósferas, $[NO]_{eq}$ la concentración de óxido nítrico en equilibrio correspondiente a la temperatura adiabática de llama para cada valor de F_r y $f(F_r)$ una función dependiente del dosado relativo que puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$f(F_r) = 0.0053 \cdot \exp(1.004 \cdot F_r^{4.865}) \quad (3.42)$$

3.3.4.3. NO procedente del combustible

Para modelar el óxido nítrico formado a partir de los compuestos nitrogenados presentes en el combustible, se han efectuado numerosos estudios, todos ellos basados en el siguiente esquema de reacción:



siendo N_f el nitrógeno contenido en el combustible, I un compuesto nitrogenado intermedio (es decir, HCN, CN, NH₃, NH₂, NH o N), Z un compuesto oxigenado y k_{f1} y k_{f2} las constantes de velocidad de las dos reacciones anteriores en el sentido indicado por las flechas.

Fenimore [40], basándose en una serie de experimentos donde se añadían varios compuestos nitrogenados a llamas premezcladas de etileno y aire, obtuvo la expresión (3.43):

$$Y = \frac{X}{[N_f]} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-[N_f]}{X} \cdot (1 + Y) \right] \right\} \quad (3.43)$$

donde Y es fracción de conversión del nitrógeno del combustible a NO ($Y = [NO]/[N_f]$), $[N_f]$ es la concentración total de nitrógeno en los compuestos añadidos (equivalente a la cantidad de NO que se formaría si todo el nitrógeno del combustible se transformara en NO) y $X = k_{f1}[Z]/k_{f2}$. Este autor considera que el radical Z, que permite la transformación de los compuestos nitrogenados intermedios (I) en NO, es el OH. La ecuación anterior indica que la cantidad de NO procedente del nitrógeno del combustible depende de la cantidad de nitrógeno en los compuestos añadidos y de la

relación entre las reacciones de formación de NO y de N₂. Una correlación similar a la anterior fue propuesta por De Soete [40]:

$$Y = \frac{2}{\frac{1}{Y} - \frac{k_{f2} \cdot [N_f]}{k_{f1} \cdot [O_2]^m}} - 1 \quad (3.44)$$

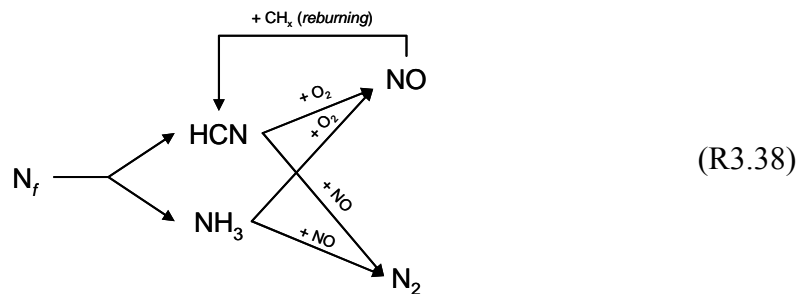
donde m es una constante calculada de forma experimental. Este autor propone que el nitrógeno atómico (N) es la única especie nitrogenada intermedia, I, que reacciona con R o con NO, y que la formación tanto de N₂ como de NO está controlada por las reacciones (R3.22) y (R3.23) del mecanismo de Zeldovich. Según la expresión anterior, en mezclas pobres con pequeñas cantidades de nitrógeno en el combustible, para las cuales se cumple que $k_{f1} \cdot [O_2] \gg k_{f2} \cdot [N_f]$, todo el nitrógeno presente en el combustible se transforma a NO ($Y \approx 1$).

Otros trabajos, como el propuesto por Bazari [43], utilizan una expresión en la cual existe una relación directa entre la cantidad de nitrógeno contenido en el combustible que se transforma a NO y la velocidad de progreso del proceso de combustión (ecuación (3.45)):

$$\frac{dm_{NO}}{dt} = (30/14) \cdot Y_N \cdot \dot{m}_{fe} \quad (3.45)$$

donde m_{NO} es la masa de NO, Y_N es la fracción másica de nitrógeno contenido en el combustible y \dot{m}_{fe} es la cantidad de combustible quemado estequiométricamente por unidad de tiempo.

Por último, trabajos más recientes proponen un esquema de reacción parecido al propuesto en la reacción (R3.37), pero incluyendo el efecto del *reburning* (R3.38), proceso comentado anteriormente. Este es el caso del trabajo de Chen y col. [90][91], en el que la especie I del esquema (R3.37) puede ser el HCN o el NH₃, los cuales, mediante reacción con O₂ producen NO, que a su vez puede reaccionar con los hidrocarburos antes mencionados para convertirse de nuevo en HCN. Otro trabajo que considera el efecto del *reburning* es el de Xu y col. [92], que consideran como única especie intermedia el HCN.



Aunque las expresiones anteriores pueden ser útiles para estimar de forma sencilla la cantidad de NO formado por el nitrógeno del combustible, un estudio más exhaustivo requeriría necesariamente de un esquema cinético completo en el cual se considere, por una parte, la cinética asociada a la formación de las especies nitrogenadas intermedias, y por otra parte, la que transforma dichas especies en el NO final.

3.4. Resumen

En la primera parte de este capítulo se resumen las diferentes maneras de enfocar el modelado del proceso de combustión diesel. Los modelos más sencillos, los termodinámicos, proporcionan la ley de liberación de calor en el interior de la cámara de un motor diesel, pero sin tener en cuenta ninguno de los fenómenos que allí tienen lugar. En el otro extremo se encuentran los códigos fluidodinámicos que realizan un seguimiento tanto temporal como espacial del chorro de combustible inyectado, siendo su gran problema el elevado tiempo de cálculo requerido, por lo que es inviable el uso de mecanismos de reacción complejos para el modelado de la emisión de contaminantes. La solución intermedia son los modelos fenomenológicos, que con un tiempo de cálculo mucho menor que los fluidodinámicos son capaces de predecir el comportamiento del chorro diesel basándose en alguno o algunos de los fenómenos tanto físicos como químicos más importantes del proceso de inyección-combustión. La solución adoptada en este trabajo une la simplicidad y la información derivada del empleo de expresiones fenomenológicas, con la caracterización de la heterogeneidad del proceso de combustión diesel mediante el uso de un modelo multizona.

La segunda parte y principal objetivo de este capítulo es la revisión de los diferentes modelos existentes en bibliografía para la estimación de las emisiones contaminantes producidas por los motores diesel, centrándose en los NO_x (distinguiendo entre los diversos tipos de NO según su origen, como el térmico, súbito, procedente del combustible, etc.) y el CO. Al igual que ocurre con el proceso de combustión, para la simulación de la formación y emisión de contaminantes también existen diferentes aproximaciones. La más sencilla de ellas es asumir que la composición de la mezcla es la correspondiente al equilibrio químico, basándose en las altas temperaturas locales alcanzadas en el interior de la cámara de combustión. Sin embargo, se ha demostrado que dicha hipótesis no es suficientemente precisa para la estimación de la concentración de los componentes minoritarios, importantes por su naturaleza contaminante, acentuándose el error en los motores diesel actuales en los que el proceso de combustión es muy rápido y el tiempo de residencia a dichas temperaturas es muy escaso. Existen otras aproximaciones más complejas, como la de equilibrio parcial, en la que se asume que las reacciones más rápidas alcanzan el equilibrio mientras que las más lentas están cinéticamente controladas durante todo el proceso, o la aproximación del estado estacionario, en la que la concentración de una especie se considera constante a partir de un determinado momento debido a que su reactividad es tal que sus velocidades de generación y destrucción son iguales. En el otro extremo se encuentran los esquemas cinéticos detallados, los cuales permiten una mejor simulación de la evolución de especies contaminantes, pero que requieren de un mayor coste computacional. El trabajo desarrollado en esta tesis doctoral une la sencillez de la hipótesis de equilibrio químico, para predecir la composición tras la combustión premezclada rica sufrida por el chorro difusivo diesel, con la información más amplia proporcionada por un mecanismo de reacción detallado, para simular tanto el proceso de oxidación de dichos productos intermedios hasta su combustión completa como la posterior dilución del gas quemado con el aire en exceso (conduciendo ambos procesos a la formación de NO_x y CO).

3.5. Referencias bibliográficas

- [1] Heywood, J.B. "Internal combustion engines fundamentals". *Ed. McGraw-Hill*. 1988.
- [2] Raine, R.R., Stone, C.R., Gould, J. "Modeling of nitric oxide formation in spark ignition engines with a multizone burned gas". *Combustion and Flame*, Vol. 102, pp. 241-255. 1995.
- [3] Egnell, R. "Combustion diagnostics by means of multizone heat release analysis and NO calculation". *SAE Technical Paper* 981424. 1998.
- [4] Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T. "Development and validation of a 3-D multi-zone combustion model for the prediction of DI Diesel engines performance and pollutants emissions". *SAE Technical Paper* 981021. 1998.
- [5] Jung, D., Assanis, D.N. "Multi-zone DI Diesel spray combustion model for cycle simulation studies of engine performance and emissions". *SAE Technical Paper* 2001-01-1246. 2001.
- [6] Krijnsen, H.C., van Kooten, W.E.J., Calis, H.P.A., Verbeek, R.P., van den Bleek, C.M. "Prediction of NO_x emissions from a transiently operating diesel engine using an artificial neural network". *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 22, pp. 601-607. 1999.
- [7] Kesgin, U. "Genetic algorithm and artificial neural network for engine optimisation of efficiency and NO_x emission". *Fuel*, Vol. 83, pp. 885-895. 2004.
- [8] Arcaklioğlu, E., Çelikten, İ. "A diesel engine's performance and exhaust emissions". *Applied Energy*, Vol. 80, pp. 11-22. 2005.
- [9] Desantes, J.M., Benajes, J.V., Molina, S.A., Hernández, L. "Multi-objective optimization of heavy-duty diesel engines under stationary conditions". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 219, pp. 77-87. 2005.
- [10] Zhou, H., Cen, K., Fan, J. "Multi-objective optimization of the coal combustion performance with artificial neural networks and genetic algorithms". *International Journal of Energy Research*, Vol. 29, pp. 499-510. 2005.
- [11] Wu, B., Prucka, R.G., Filipi, Z.S., Kramer, D.M., Ohl, G.L. "Cam-phasing optimization using artificial neural networks as surrogate models—fuel consumption and NO_x emissions". *SAE Technical Paper* 2006-01-1512. 2006.
- [12] Stone, R. "Introduction to internal combustion engines". Second edition. *Society of Automotive Engineers, Inc*. 1992.
- [13] Wallace, F.J., Khalil Arya, S., Hawley, J.G., Dang, D. "A zero dimensional simulation model for HSDI diesel engines for predicting NO_x, spray and swirl formation". *Thermofluidynamic processes in Diesel engines, THIESEL 2000 Conference Proceedings*, pp. 369-384, Valencia, España. 2000.
- [14] Witt, H., Hassenforder, M., Gissinger, G.L. "Modelling and identification of a diesel combustion process with the downhill gradient search method". *SAE Technical Paper* 950854. 1995.

- [15] Chmela, F.G., Orthaber, G.C. "Rate of heat release prediction for direct injection diesel engines based on purely mixing controlled combustion". *SAE Technical Paper* 1999-01-0186. 1999.
- [16] Amsden, A.A. "KIVA-3: a KIVA program with block structured mesh for complex geometries". *Report LA-12503-MS*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico. 1993.
- [17] FLUENT Flow Modeling Software. www.fluent.com/software/fluent.
- [18] Hiroyasu, H., Kadota, T. "Development and use of a spray combustion modelling to predict Diesel engine efficiency and pollutant emissions". *Bulletin of the JSME*, Vol. 26, pp. 569-575. 1983.
- [19] Dec, J.E. "Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging". *SAE Technical Paper* 970873. 1997.
- [20] Wang, G., Li, G.X., Liu, Y., Chen, L., Zhang, X., Lu, J. "A developed model for emissions prediction of a DI diesel engine". *SAE Technical Paper* 1999-01-0233. 1999.
- [21] Barba, C., Burkhardt, C., Boulouchos, K., Bargende, M. "A phenomenological combustion model for heat release rate prediction in high-speed DI diesels engines with common rail injection". *SAE Technical Paper* 2000-01-2933. 2000.
- [22] Cui, Y., Deng, K., Wu, J. "A direct injection diesel combustion model for use in transient condition analysis". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 215, Part D, 995-1004. 2001.
- [23] Gao, Z., Schreiber, W. "A phenomenologically based computer model to predict soot and NO_x emission in a direct injection Diesel engine". *International Journal of Engine Research*, Vol. 2, pp. 177-188. 2001.
- [24] Arrègle, J., López, J.J., García, J.M., Fenollosa, C. "Development of a zero-dimensional Diesel combustion model. Part 1: Analysis of the quasi-steady diffusion combustion phase". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 1301-1317. 2003.
- [25] Arrègle, J., López, J.J., García, J.M., Fenollosa, C. "Development of a zero-dimensional Diesel combustion model. Part 2: Analysis of the transient initial and final diffusion combustion phases". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 1319-1331. 2003.
- [26] Arsie, I., Di Genova, F., Planese, C., Sorrentino, M., Rizzo, G., Caraceni, A., Cioffi, P., Flauti, G. "Development and identification of phenomenological models for combustion and emissions of common-rail multi-jet diesel engines". *SAE Technical Paper* 2004-01-1877. 2004.
- [27] Meng, X., Jiang, Z., Wang, X., Jiang, D. "Quasi-dimensional multizone combustion model for direct injection engines fuelled with dimethyl ether". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 218, Part D, 315-322, 2004.
- [28] Olikara, C., Borman, G.L. "A computer program for calculating properties of equilibrium combustion products with some applications to I.C. engines". *SAE Technical Paper* 750468. 1975.
- [29] Nightingale, D.R. "A fundamental investigation into the problem of NO formation in Diesel engines". *SAE Technical Paper* 750848. 1975.

- [30] Way, R.J. "Methods for determination of composition and thermodynamic properties of combustion products for internal combustion engine calculations". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 190, pp. 687-697. 1977.
- [31] Agrawal, D.D., Gupta, C.P. "Computer program for constant pressure or constant volume combustion calculations in hydrocarbon-air systems". *Transactions of the ASME*. Paper No. 76-DGP-2. 1977.
- [32] Oliveira, M., De Carli, L.C., Velásquez, J.A., Dos Santos, L.F. "Desenvolvimento de uma rotina para o cálculo da composição de equilíbrio e propriedades termodinâmicas dos produtos da combustão". *III Congresso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*. La Habana (Cuba). 1997.
- [33] Rashidi, M. "Calculation of equilibrium composition in combustion products". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 18, pp. 103-109. 1998.
- [34] Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T., Tzanos, E.I., Taklis, G.N. "A fast algorithm for calculating the composition of diesel combustion products using 11 species chemical equilibrium scheme". *Advances in Engineering Software*, Vol. 19, pp. 109-119. 1994.
- [35] Altafini, C.R., Mirandola, A. "A chemical equilibrium model of the coal gasification process based on the minimization of the Gibbs free energy". *Florence World Energy Research Symposium (FLOWERS)*. 1997.
- [36] Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., Coltrin, M.E., Grcar, J.F., Meeks, E., Moffat, H.K., Lutz, A.E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M.D., Warnatz, J., Evans, G.H., Larson, R.S., Mitchell, R.E., Petzold, L.R., Reynolds, W.C., Caracotsios, M., Stewart, W.E., Glarborg, P., Wang, C., Adigun, O., Houf, W.G., Chou, C.P., Miller, S.F. "CHEMKIN Collection, Release 3.7.1". *Reaction Design, Inc.*, San Diego, CA. 2003.
- [37] Gordon, S., McBride, B.J. "Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations". *NASA SP-273*. 1971.
- [38] Lavoie, G.A., Heywood, J.B., Keck, J.C. "Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines". *Combustion Science and Technology*, Vol. 1, pp. 313-326. 1970.
- [39] Komiyama, K., Heywood, J.B. "Predicting NO_x emissions and effects of exhaust gas recirculation in spark-ignition engines". *SAE Technical Paper 730475*. 1973.
- [40] Bowman, C.T. "Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 33-45. 1975.
- [41] Kyriakides, S.C., Dent, J.C., Mehta, P.S. "Phenomenological Diesel combustion model including smoke and NO emission". *SAE Technical Paper 860330*. 1986.
- [42] Carreras, R., Comas, A., Calvo, A. "Cinética de formación del NO en procesos de combustión". *Cuadernos para la modelización y la experimentación*, nº 3. Universidad Politécnica de Cataluña. 1990.
- [43] Bazari, Z. "A DI Diesel combustion and emission predictive capability for use in cycle simulation". *SAE Technical Paper 920462*. 1992.

- [44] Arcoumanis, C., Jou, C.S. "Measurements and prediction of transient NO_x emissions in DI Diesel engines". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, C448/039. pp. 97-105. 1992.
- [45] Yoshizaki., Nishida, K., Hiroyasu, H. "Approach to low NO_x and smoke emission engines by using phenomenological simulation". *SAE Technical Paper* 930612. 1993.
- [46] Patterson, M.A., Kong, S.C., Hampson, G.J., Reitz, R.D. "Modeling the effects of fuel injection characteristics on Diesel engine soot and NO_x emissions". *SAE Technical Paper* 940523. 1994.
- [47] Desantes, J.M., Lapuerta, M., Salavert, J.M. "Study on independent effects of Diesel engine operating conditions on nitric oxide formation and emissions through schematical combustion simulation". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*. Vol. 210. pp. 71-80. 1996.
- [48] Arsie, I., Pianese, C., Rizzo, G. "Models for the prediction of performance and emissions in a spark ignition engine - A sequentially structured approach". *SAE Technical Paper* 980779. 1998.
- [49] Chan, S.H., He, Y., Sun, J.H. "Prediction of transient nitric oxide in Diesel exhaust". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 213, pp. 327-339. 1999.
- [50] Lyons, C.M. "Estimation of diesel engine NO_x emissions from measured in-cylinder pressures". Ph. D. Thesis. University of Ireland. Dublin (Ireland). 2005.
- [51] Turns, S.R. "An introduction to combustion. Concepts and applications". *Ed McGraw-Hill*. 1996.
- [52] Timoney, D.J., Desantes, J.M., Hernández, L., Lyons, C.M. "The development of a semi-empirical model for rapid NO_x concentration evaluation using measured in-cylinder pressure in diesel engines". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 219, pp. 621-631. 2005.
- [53] Stansel, D.M., Laurendeau, N.M., Senser, D.W. "CO and NO_x emissions from a controlled-air burner: experimental measurement and exhaust correlations". *Combustion Science and Technology*, Vol. 104, pp. 207-234. 1995.
- [54] Wade, W.R., Hunter, C.E., Trinker, F.H., Cikanek, H.A. "Reduction of NO_x and particulate emissions in the Diesel combustion process". *Transactions of the ASME*, Vol. 109, pp. 426-434. 1987.
- [55] Qiao, J., Dent, J.C., Garner, C.P. "Diesel engine modelling under steady and transient conditions using a transputer based concurrent computer". *SAE Technical Paper* 922226. 1992.
- [56] Merker, G.P., Hohlbaum, B., Rauscher, M. "Two-zone model for calculation of nitrogen-oxide formation in direct-injection Diesel engines". *SAE Technical Paper* 932454. 1993.
- [57] Miller, R., Davis, G., Lavoie, G., Newman, C., Gardner, T. "A super-extended Zeldovich mechanism for NO_x modeling and engine calibration". *SAE Technical Paper* 980781. 1998.

- [58] Zabetta, E.C., Kilpinen, P. "Improved NO_x submodel for in-cylinder CFD simulation of low- and medium-speed compression ignition engines". *Energy & Fuels*, Vol. 15, pp. 1425-1433. 2001.
- [59] Goldsworthy, L. "Reduced kinetics schemes for oxides of nitrogen emissions from a show-speed marine diesel engine". *Energy & Fuels*, Vol. 17, pp. 450-456. 2003.
- [60] Löffler, G., Sieber, R., Harasek, M., Hofbauer, H., Haus, R., Landauf, J. "NO_x formation in natural gas combustion – evaluation of simplified reaction schemes for CFD calculations". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, pp. 6622-6633. 2005.
- [61] Hayrust, A.N., Hutchinson, E.M. "Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure". *Combustion and Flame*, Vol. 114, pp. 274-279. 1998.
- [62] Konnov, A.A., Colson, G., de Ruyck, J. "The new route forming NO via NNH". *Combustion and Flame*, Vol. 121, pp. 548-550. 2000.
- [63] Konnov, A.A., de Ruyck, J. "Temperature-dependent rate constant for the reaction $\text{NNH} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$ ". *Combustion and Flame*, Vol. 125, pp. 1258-1264. 2001.
- [64] Bozzelli, J.W., Dean, A.M. "O + NNH: a possible new route for NO_x formation in flames". *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 27, pp. 1097-1109. 1995.
- [65] Keck, J.C., Gillespie, D. "Rate-controlled partial equilibrium method for treating reacting gas mixtures". *Combustion and Flame*, Vol. 17, pp. 237-241. 1971.
- [66] Zanforlin, S., Reitz, R.D., Gentili, R. "Studying the roles of kinetics and turbulence in the simulation of Diesel combustion by means of an extended characteristic-time-model". *SAE Technical Paper* 1999-01-1177. 1999.
- [67] Girimaji, S.S. "Reduction of large dynamical systems by minimization of evolution rate". *Physical Review Letters*, Vol. 82, pp. 2282-2285. 1999.
- [68] Griffiths, J.F. "Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 21, pp. 25-107. 1995.
- [69] Elliott, L., Ingham, D.B., Kyne, A.G., Mera, N.S., Pourkashanian, M., Wilson, C.W. "Genetic algorithms for optimisation of chemical kinetics reaction mechanism". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 30, pp. 297-328. 2004.
- [70] Piphio, M.J., Kittelson, D.B., Zarling, D.D. "NO₂ formation in a Diesel engine". *SAE Technical Paper* 910231. 1991.
- [71] Kusaka, J., Daisho, Y., Ikeda, A., Saito, H. "Predicting engine performance, NO_x emissions and knock phenomena in a spark ignited natural gas engine". *Proceedings of the CIMAC Congress*, Vol. 5, pp. 1283-1299. 1998.
- [72] Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A. "Kinetic modeling of Hydrocarbon/Nitric oxide interactions in a flow reactor". *Combustion and Flame*, Vol. 115, pp. 1-27. 1998.
- [73] Meunier, Ph., Costa, M., Carvalho, M.G. "The formation and destruction of NO in turbulent propane diffusion flames". *Fuel*, Vol. 77, pp. 1705-1714. 1998.

- [74] Dupont, V., Williams, A. "NO_x mechanisms in rich methane-air flames". *Combustion and Flame*, Vol. 114, pp. 103-118. 1998.
- [75] Curran, H.J., Gaffuri, P., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. "A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation". *Combustion and Flame*, Vol. 114, pp. 149-177. 1998.
- [76] http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. 1995.
- [77] <http://www.chem.polimi.it/CRECKModeling/kinetic.html>.
- [78] <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/methane.htm>. 2001.
- [79] Horlock, J.H., Winterbone, D.E. "The thermodynamics and gas dynamics of internal-combustion engines". *Ed. Clarendon Press (Oxford)*. 1986.
- [80] Glassman, I. "Combustion". *Ed. Academic Press, Inc.* 1987.
- [81] Williams, A. "Combustion of liquids fuel sprays". *Ed. Butterworths (Londres)*. 1990.
- [82] Desantes, J.M., Lapuerta, M., Doménech, C. "Mapas de formación y emisión de contaminantes en un motor Diesel". *Anales de Ingeniería Mecánica*. Año 10. Vol. 2. pp. 351-358. 1994.
- [83] Caretto, L.S. "Mathematical modeling of pollutant formation". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 47-71. 1976.
- [84] Williams, A., Pourkashanian, M., Jones, J.M., Rowlands, L. "A review of NO_x formation and reduction mechanism in combustion systems with particular reference to coal". *Proceedings of the Second International Conference on Combustion and Emissions Control of the Institute of Energy*. Londres (Reino Unido). 1995.
- [85] Syred, N., Mirzae, H., O'Doherty, T. "Low-temperature natural-gas-fired combustors and NO_x formation". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part A*, Vol. 213, pp. 181-190. 1999.
- [86] Yang, W., Blasiak, W. "Mathematical modelling of NO emissions from high-temperature air combustion with nitrous oxide mechanism". *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, pp. 943-957. 2005.
- [87] Löffler, G., Sieber, R., Harasek, M., Hofbauer, H., Hauss, R., Landauf, J. "NO_x formation in natural gas combustion – a new simplified reaction scheme for CFD calculations". *Fuel*, Vol. 85, pp. 513-523. 2006.
- [88] Fernando, S., Hall, C. "NO_x reduction from biodiesel fuels". *Energy & Fuels*, Vol. 20, pp. 376-382. 2006.
- [89] Dodge, L.G., Kubesh, J.T., Naegeli, D.W., Campbell, P.F. "Modeling NO_x emissions from lean-burn natural gas engines". *SAE Technical Paper 981389*. 1998.
- [90] Chen, W., Smoot, L.D., Fletcher, T.H., Boardman, R.D. "A computational method for determining global fuel-NO rate expressions. Part 1". *Energy & Fuels*, Vol. 10, pp. 1036-1045. 1996.
- [91] Chen, W., Smoot, L.D., Hill, S.C., Fletcher, T.H. "Global rate expression for nitric oxide reburning. Part 2". *Energy & Fuels*, Vol. 10, pp. 1046-1052. 1996.

- [92] Xu, M., Fan, Y., Yuan, J., Sheng, C., Yao, H. "A simplified fuel-NO_x model based on regression analysis". *International Journal of Energy Research*, Vol. 23, pp. 157-168. 1999.

Capítulo 4

Modelos de equilibrio y de cinética local desarrollados

Contenido

4.1. Introducción	77
4.2. Modelo de equilibrio químico	77
4.2.1. Combustible y especies consideradas	77
4.2.2. Cálculo de la composición en equilibrio	82
4.2.3. Método numérico empleado	87
4.2.4. Balances térmicos	88
4.2.4.1. Propiedades termodinámicas de reactivos y productos	88
4.2.4.2. Calor liberado en el proceso de combustión	92
4.2.4.3. Temperatura adiabática de llama	93
4.3. Modelo cinético-químico	94
4.3.1. Introducción	94
4.3.2. Mecanismo de reacción	94
4.3.3. Método numérico empleado	97
4.3.4. Resultados obtenidos: comparación con otros modelos	100
4.3.5. Estudio paramétrico	106
4.3.5.1. Efecto del tiempo de combustión	106
4.3.5.2. Efecto de la duración total del proceso de combustión-dilución	108
4.3.5.3. Efecto del dosado relativo de premezcla	112
4.3.5.4. Efecto del EGR	114
4.3.5.5. Efecto del tipo de combustible	115
4.3.5.6. Efecto del contenido en agua del combustible	118
4.3.6. Análisis de sensibilidad	120
4.3.6.1. Definiciones	120
4.3.6.2. Reacciones dominantes sobre la formación de NO y CO	121
4.3.6.2.1. Proceso de combustión	121
4.3.6.2.2. Proceso de dilución	124
4.3.6.3. Influencia del valor de k_f sobre la emisión modelada de NO	127
4.4. Resumen	129
4.5. Referencias bibliográficas	130

4.1. Introducción

En este capítulo se describen tanto el modelo de equilibrio químico como el modelo de cinética local planteados, cuya combinación ha permitido el desarrollo del modelo cinético-químico de combustión diesel presentado en el capítulo 5. Aunque la aplicación de dichos modelos locales para simular los procesos físico-químicos que tienen lugar en el interior de la cámara de combustión de un motor diesel requiere el empleo de la metodología descrita en el capítulo siguiente, los resultados proporcionados por los mismos de forma aislada, y mostrados en los apartados 4.2 y 4.3 del presente capítulo, tienen gran interés para analizar, por ejemplo, la influencia de la composición del aire y del combustible sobre la concentración de especies o para estudiar las condiciones (temperatura, presión y tiempo) bajo las cuales la hipótesis de equilibrio químico deja de ser válida para estimar la composición de los gases de escape.

En el apartado 4.2 se describe el modelo de equilibrio químico, el cual permite el cálculo de la composición en equilibrio de los productos de la combustión para una temperatura y una presión determinadas, así como la determinación de sus propiedades termodinámicas (calor específico, entalpía, etc.). A partir de los datos anteriores se procede a la realización de los balances térmicos que conducen a la obtención de dos variables tan importantes en procesos de combustión como son la temperatura adiabática de llama y el calor liberado. Además de las ventajas, explicadas en el capítulo anterior, asociadas al conocimiento de la composición en equilibrio de los productos de la combustión, dicha composición también ha sido empleada como dato de partida para el cálculo de la evolución cinética local de las diferentes especies consideradas (apartado 4.3).

El apartado 4.3 se centra en describir el modelo de cinética-química que ha sido desarrollado para calcular la evolución temporal de todas las especies consideradas en el mecanismo de reacción. Dicho modelo de cinética local también ha sido utilizado para analizar las reacciones dominantes sobre la formación de NO y CO tanto durante un proceso de calentamiento (combustión) como de enfriamiento (dilución de los productos quemados con el aire en exceso), y para evaluar las incertidumbres asociadas al empleo de diferentes valores de la constante de velocidad en el modelado de la evolución instantánea de NO.

El modelo cinético-químico descrito en este capítulo es una ampliación del elaborado por Hernández [1], consistiendo las principales modificaciones en una ampliación del mecanismo cinético de reacción (se ha incluido la cinética del CH₄ y del C₂H₄) y de las especies consideradas, una mayor versatilidad hacia el empleo de combustibles alternativos (biodiesel, e-diesel y emulsiones gasoil-agua) y la posibilidad de realizar mezclas combustible-aire de forma secuencial.

4.2. Modelo de equilibrio químico

4.2.1. Combustible y especies consideradas

El combustible empleado en el desarrollo del modelo es un combustible generalizado, compuesto por átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre

en su estructura molecular, de fórmula genérica $C_nH_mO_pN_kS_s$. Para ampliar el campo de aplicación tanto del modelo de equilibrio como del modelo de cinética local desarrollados hacia otros equipos y combustibles, se ha considerado que tanto el nitrógeno como el azufre pueden formar parte de la estructura del combustible, a pesar de que los combustibles de automoción actuales prácticamente carecen de ellos. Sin embargo, esta consideración es importante en sistemas de generación de energía eléctrica y en equipos de gasificación [2][3][4], y permite un mejor conocimiento de las vías de formación de NO debida al nitrógeno del combustible, así como evaluar las especies sulfuradas que se emiten en mayor proporción y los caminos de reacción que conducen a las mismas. Además, la consideración de azufre en el combustible y el cálculo de la composición de especies sulfuradas tanto en equilibrio como la resultante del modelo cinético descrito en el apartado 4.3, puede ser de gran utilidad para la evaluación de la influencia que dichas especies tienen en la adsorción de hidrocarburos sobre la fracción insoluble de las partículas (efecto *scrubbing*), línea de investigación de gran interés actual en motores diesel [5]. Por otro lado, el contenido de oxígeno de los nuevos combustibles de automoción (biodiesel, e-diesel, dimetil-éter (DME), etc.), responsable en gran medida de la reducción en la emisión de partículas, hace necesaria la consideración de este elemento para extender el estudio hacia estos combustibles oxigenados.

Otra característica importante que cabe destacar del combustible empleado en el modelo es la posibilidad de añadirle agua por medio de emulsiones, con el fin de estudiar su influencia sobre las emisiones, especialmente de NO_x . Dichas emulsiones reducen el NO térmico debido principalmente a dos factores [6][7][8][9][10][11]:

- Disminuyen la temperatura de combustión, como consecuencia del calor absorbido por el vapor de agua (sustancia de elevado calor específico), y de la absorción de calor necesaria para su evaporación previa.
- Menor tiempo de residencia de los productos quemados a altas temperaturas, como consecuencia de un proceso de mezcla combustible/aire más eficiente (dando lugar a un proceso de combustión más rápido), debido a la atomización secundaria (microexplosiones del agua sobrecalentada en el interior de las gotas de combustible). Este efecto favorece una reducción tanto en la formación de NO_x como de CO.

La consideración de un combustible generalizado ha permitido disponer, en la base de datos del modelo desarrollado, de combustibles tanto de gran interés actual como futuro. Actualmente, dentro de dicha base de datos se encuentran, por ejemplo, un gasoil de referencia, suministrado por la empresa Repsol-YPF (característico del gasoil disponible en estaciones de servicio) y que se ha empleado como referencia en los estudios paramétricos realizados tanto en este capítulo como en el siguiente, hidrocarburos de cadena corta (metano, butano, isooctano, n-heptano, etc.), alcoholes (metanol, etanol, etc.), éteres (MTBE y ETBE), y diversos biogasóleos. Algunos de los combustibles que se encuentran en la base de datos del modelo se muestran en la tabla 4.1, así como su fórmula molecular, peso molecular y la inversa del dosado estequiométrico ($1/F_e$). Como se puede observar en dicha tabla, aparecen algunos biocombustibles puros (metilésteres y un etiléster), ya que pueden emplearse en motores diesel sin necesidad de mezclarlos con gasoil, y una mezcla de etanol y diesel al 10% en volumen de etanol (E-Diesel E10), ya que éste no puede emplearse por sí solo en dichos motores. El modelo calcula directamente el dosado estequiométrico (F_e) a través de la

ecuación (4.1), resultante de formular la reacción estequiométrica entre un mol de combustible y aire para formar CO_2 , H_2O , SO_2 y N_2 ,

$$F_e = \frac{X_{a,\text{O}_2} \cdot PM_f}{PM_a} \cdot \frac{1}{(n + s + \frac{m}{4} - \frac{p}{2})} \quad (4.1)$$

siendo X_{a,O_2} la fracción molar de oxígeno en el aire, PM_f el peso molecular del combustible, PM_a el peso molecular del aire, y n , s , m y p el número de átomos de carbono, azufre, hidrógeno y oxígeno, respectivamente, en la fórmula molecular del combustible.

Tabla 4.1. Base de datos de combustibles

Combustible	Fórmula molecular	PM_f	$1/F_e$
Metano	CH_4	16.042	17.240
Metanol	CH_4O	32.041	6.474
Acetileno	C_2H_2	26.036	13.278
Etileno	C_2H_4	28.052	14.789
Etano	C_2H_6	30.068	16.097
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.067	9.006
Propano	C_3H_8	44.094	15.681
Butano	C_4H_{10}	58.120	15.466
MTBE	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	88.145	11.766
Benceno	C_6H_6	78.108	13.278
ETBE	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	102.171	12.181
n-heptano	C_7H_{16}	100.198	15.181
Isooctano	C_8H_{18}	114.224	15.133
E-Diesel E10	$\text{C}_{10.61}\text{H}_{21.46}\text{O}_{0.387}\text{N}_{0.008}\text{S}_{0.0012}$	155.417	14.046
Gasoil de referencia	$\text{C}_{14.69}\text{H}_{28.8}\text{O}_{0.096}\text{N}_{0.012}\text{S}_{0.0017}$	207.277	14.577
Metiléster de aceite de palma	$\text{C}_{18.010}\text{H}_{34.872}\text{O}_2$	283.459	12.552
Metiléster de aceites usados	$\text{C}_{18.808}\text{H}_{35.031}\text{O}_2$	293.194	12.530
Metiléster de aceite de soja	$\text{C}_{18.809}\text{H}_{34.579}\text{O}_2$	292.760	12.496
Metiléster de aceite de girasol	$\text{C}_{18.911}\text{H}_{34.778}\text{O}_2$	294.185	12.507
Metiléster de aceite de colza	$\text{C}_{18.947}\text{H}_{35.196}\text{O}_2$	295.035	12.536
Etiléster de aceite de girasol	$\text{C}_{19.911}\text{H}_{36.778}\text{O}_2$	308.201	12.611

Para el oxidante empleado en el desarrollo del modelo, también se ha utilizado una composición genérica. La mayoría de los equipos en los que tiene lugar un proceso de combustión utilizan aire como comburente. El aire atmosférico es una mezcla de gases cuya composición en la homosfera (altitud entre 0 y 100 km) es prácticamente constante, a excepción del contenido en humedad, que varía entre el 0.1 y el 2.8 % en volumen. Por esta razón, la composición de referencia del aire se da para el aire seco, y se muestra en la tabla 4.2 [12]. La última columna de dicha tabla indica las fracciones molares de las especies que contiene el aire seco estándar y es la composición que se ha utilizado en todos los cálculos mostrados en este trabajo. En la fracción de N_2 se han incluido las trazas de los componentes minoritarios (Ne, He, Kr y H_2) con el fin de que la suma de todas las fracciones molares resulte la unidad. Debido al muy conocido efecto invernadero, la cantidad de CO_2 en el aire ha aumentado progresivamente en los últimos años, siendo hoy en día de 380 ppm frente a las 330 ppm que se solían emplear a efectos de modelado en años anteriores.

Tabla 4.2. Composición del aire seco [12]

Componente	Peso Molecular	% volumen	ppm	X_i
N ₂	28.013	78.079 ± 0.004		0.78082
O ₂	31.999	20.946 ± 0.002		0.20946
Ar	39.948	0.934 ± 0.001		0.00934
CO ₂	44.010	0.038 ± 0.001		0.00038
Ne	20.183		18.18 ± 0.04	
He	4.003		5.24 ± 0.004	
Kr	83.700		1.14 ± 0.001	
H ₂	2.016		0.5	

En el modelo desarrollado también existe la posibilidad de emplear como oxidante una mezcla de aire atmosférico con cualquier otra especie presente en el gas quemado. De esta forma es posible estudiar el efecto que una técnica tan importante empleada en motores diesel como es la recirculación de gases de escape (EGR), tiene sobre las emisiones y sobre las propiedades termodinámicas del gas quemado, así como evaluar el efecto producido por la cantidad de gases residuales presentes en la cámara de combustión procedentes de ciclos anteriores.

En cuanto a las especies consideradas, puesto que en el capítulo 2 ya se han descrito detalladamente los mecanismos de formación y destrucción de las principales especies contaminantes, señalando la importancia de la mayoría de los compuestos tenidos en cuenta en los diferentes modelos revisados de la bibliografía, en este apartado sólo se describen las causas que justifican la elección de las diferentes especies integrantes del gas quemado. La selección de dichas especies se ha efectuado principalmente en base a tres criterios:

- Que presenten interés másico y/o térmico.
- Que presenten interés como contaminantes.
- Que presenten interés como precursores de contaminantes.

Atendiendo a estas premisas se han escogido las siguientes 38 especies: N₂, O₂, CO₂, H₂O, CO, H₂, NO, OH, N, H, O, Ar, N₂O, NO₂, HO₂, NH₃, NH₂, NH, CN, HCN, NCO, S, S₂, SO, SO₂, SO₃, HS, H₂S, COS, CH₄, H₂O₂, HCO, CH₂O, CH₃, CH₃O, C₂H₄, C₂H₃ y CH₂HCO. Además, se admite un comportamiento ideal para el gas quemado, lo cual se considera adecuado para las condiciones de presión y temperatura que se dan en los equipos de combustión habituales. Las doce primeras especies consideradas son las más representativas en la mayoría de los procesos de combustión a elevada temperatura que involucran un hidrocarburo no sulfurado y en condiciones de mezcla pobre o ligeramente rica.

El N₂O presenta un doble interés. Por una parte, mientras que el mecanismo de Zeldovich (mecanismo térmico) es crucial para temperaturas superiores a 2000 K, la formación de NO por la vía del N₂O lo es para temperaturas inferiores a 1500 K. Por otra parte, el N₂O está considerado como un contaminante importante en sistemas de combustión que operan a baja temperatura y donde localmente pueden darse condiciones de mezcla pobre, como por ejemplo ocurre en los procesos de combustión de carbón en lecho fluidizado o en motores diesel que empleen elevadas tasas de EGR para cumplir con las normativas actuales y futuras relativas a la emisión de NO. Además el N₂O es el componente de los NO_x con mayor potencial como gas invernadero. El otro componente importante de los NO_x es el NO₂, cuya emisión suele

ser bastante menor que la de NO pero no despreciable en algunos procesos de combustión, como son los que tienen lugar en turbinas de gas, donde la proporción NO_2/NO puede llegar a alcanzar valores del 30% [13][14]. Esto, unido a su mayor toxicidad (potencialmente productor de smog fotoquímico y uno de los principales causantes de la lluvia ácida) frente al NO, hacen que su consideración como integrante del gas quemado permita evaluar las condiciones bajo las cuales esta especie adquiere importancia.

Las concentraciones observadas en el escape para el radical HO_2 son prácticamente despreciables debido a su poca estabilidad en el rango de temperaturas que tiene lugar en los procesos de combustión habituales. Sin embargo, constituye una especie intermedia que puede llegar a ser importante en los instantes iniciales de la combustión, durante los procesos de pirólisis y oxidación parcial del combustible. Además, este radical representa, junto con el OH, una vía importante para la oxidación del CO a CO_2 y está considerado como el agente oxidante de mayor peso en la transformación de NO a NO_2 [15], como se mostró en el capítulo 2 (reacción (R2.21)).

La consideración de compuestos amino (NH_x) y compuestos ciano (CN, HCN, NCO) se ha efectuado por dos razones. La primera de ellas radica en que representan especies importantes en el mecanismo de formación de NO por la vía súbita (o *prompt*) y por la vía del contenido en nitrógeno del combustible (NO-*fuel*), y la segunda es que las concentraciones en equilibrio de algunas de estas especies son significativas cuando se trabaja con dosados relativos ricos (mayores de 1.5), como es el caso de los procesos de gasificación, siendo el HCN importante para altas temperaturas (mayores de 2000 K) mientras que el NH_3 lo es para bajas temperaturas. Las reacciones de oxidación y/o reducción del NH_3 y HCN conducen a compuestos como el NH_2 , NH, CN y NCO, cuyas concentraciones en equilibrio son muy pequeñas. Sin embargo, dado su carácter de radicales intermedios, su consideración es importante en el modelo cinético desarrollado en el apartado siguiente. De igual forma, el metano (CH_4) constituye un hidrocarburo a tener en cuenta en sistemas de combustión que trabajen a temperatura moderada, apareciendo en mayores cantidades y para dosados relativos menores a medida que ésta disminuye. Por ello, en sistemas de gasificación tanto de carbón como de biomasa, no deja de ser una especie significativa debido a las bajas temperaturas de combustión con las que trabajan estos equipos y a los elevados dosados relativos. Esto último puede hacer que la producción de metano, especie poco deseada en la mayoría de los equipos por ser causa de una combustión incompleta, sea ventajosa en sistemas de gasificación en los cuales el gas resultante vaya a ser usado en una turbina de gas o en un MCIA. El CH_4 también está considerado como uno de los gases de efecto invernadero de mayor potencial [16], por lo que, a pesar de que las cantidades emitidas de este compuesto en motores diesel son muy pequeñas, su consideración resulta importante.

Además del CH_4 , se han considerado igualmente tres especies hidrocarbonadas intermedias que aparecen en la descomposición del combustible, como son el C_2H_4 , C_2H_3 y CH_2HCO , fundamentalmente por tres razones. La primera de ellas es que en procesos de combustión a bajas temperaturas y para valores de dosado relativo altos (condiciones que se dan en la combustión premezcla rica que sufre el chorro diesel estacionario previa a la combustión por difusión estequiométrica, tal y como se explicó en el capítulo 2), las concentraciones de estas especies junto con la de CH_4 no son despreciables, especialmente la de C_2H_4 [17][18]. La segunda de ellas es que estas

especies pueden transformarse en compuestos ciano que, como se ha comentado con anterioridad, son importantes en la formación de NO mediante el mecanismo súbito. Por último, la consideración de estas especies resulta útil para modelar, aunque de forma muy simple, la oxidación parcial del combustible, que, como ya se comentó, es una vía importante de formación de CO e hidrocarburos sin quemar.

Por último, se ha tenido en cuenta un conjunto de especies sulfuradas con el fin de ampliar el campo de aplicación del modelo a combustibles cuyo contenido en azufre no sea despreciable y a la futura ampliación del modelo al análisis de los procesos de formación de partículas diesel. Los compuestos más importantes que aparecen en equipos que trabajan con alto contenido en oxígeno son el SO₂, SO₃ y SO, siendo el primero el mayoritario (aproximadamente el 90% de los SO_x totales corresponde a SO₂) [19][20]. A medida que la temperatura disminuye (por ejemplo, durante los procesos de expansión y escape en MCIA), el equilibrio se desplaza hacia la formación de SO₃ a través de la reacción (R2.44), estando el grado de conversión de SO₂ a SO₃ limitado por el exceso de oxígeno, la presencia de compuestos catalíticos (depósitos de sustancias carbonosas, etc.), los procesos de combustión y de mezcla, el tiempo de residencia del gas en el interior del equipo y el diseño de la cámara de combustión. Dicha conversión no suele sobrepasar valores del 2.5% [19], excepto en turbinas de gas, donde se pueden llegar a alcanzar porcentajes del 20% [20]. En los sistemas de combustión habituales, que suelen trabajar con dosados relativos menores que el estequiométrico, altas concentraciones de SO₃ pueden llevar a la formación, tras combinarse con el agua, de cantidades importantes de ácido sulfúrico, responsable de la lluvia ácida y de los daños por corrosión que ocurren en determinados equipos. Esta es otra de las razones por las cuales se controla el contenido en azufre de los combustibles actuales. Cuando la concentración de oxígeno es pequeña (condiciones típicas de los sistemas de gasificación), especies como el S₂, S, HS, H₂S y COS aparecen en cantidades importantes, favorecidas además por temperaturas elevadas.

4.2.2. Cálculo de la composición en equilibrio

La reacción general de combustión entre un combustible genérico de fórmula C_nH_mO_pN_kS_s y un comburente viene dada por la ecuación (4.2):

$$n_f \cdot (C_n H_m O_p N_k S_s) + n_{ox} \cdot \left(\sum_{i=1}^N X_{ox,i} \right) = \sum_{i=1}^N n_i \quad (4.2)$$

donde:

- n_f : número de moles de combustible.
- $(n \cdot n_f)$: número de moles de carbono en el combustible.
- $(m \cdot n_f)$: número de moles de hidrógeno en el combustible.
- $(p \cdot n_f)$: número de moles de oxígeno en el combustible.
- $(k \cdot n_f)$: número de moles de nitrógeno en el combustible.
- $(s \cdot n_f)$: número de moles de azufre en el combustible.
- n_{ox} : número de moles de oxidante.
- $X_{ox,i}$: fracción molar de la especie i en el oxidante.
- N : número de especies consideradas.
- n_i : número de moles de la especie i en el gas quemado.

Para el cálculo de la composición en equilibrio de los productos de la combustión, los dos métodos habitualmente empleados son el de las constantes de equilibrio y el de minimización de la energía libre de Gibbs, siendo la principal ventaja del primero la relativa sencillez en su formulación matemática, y su mayor inconveniente la necesidad de introducir nuevas reacciones de equilibrio (cuyas constantes de equilibrio sean conocidas en función de la temperatura) cada vez que se desee considerar un nuevo compuesto.

Ambos métodos (constantes de equilibrio y minimización de la energía libre de Gibbs) conducen a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales cuya resolución requiere del empleo de métodos matemáticos iterativos. Para centrar el problema, puede considerarse un proceso de combustión que involucra N gases, constituidos por C elementos químicos, reaccionando en equilibrio. Las ecuaciones de conservación de la masa para cada elemento proporcionan C ecuaciones que relacionan las N especies entre sí. Las ecuaciones adicionales que permiten calcular la concentración de cada compuesto en la mezcla se obtienen a partir de $(N-C)$ reacciones en equilibrio, en el caso de utilizar el método de las constantes de equilibrio, o a partir de N ecuaciones resultantes de minimizar la energía libre de Gibbs en el caso de utilizar este último método.

Una vez conocidas las especies que conforman el esquema de equilibrio, la reacción general de combustión expresada mediante la ecuación (4.2) queda configurada como sigue:

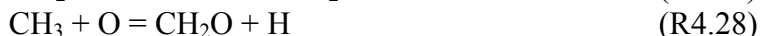
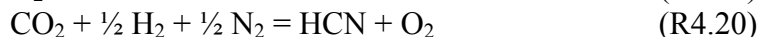
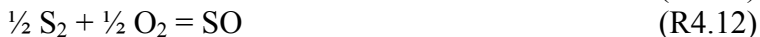
$$\begin{aligned}
 n_f \cdot (C_n H_m O_p N_k S_s) + n_{ox} \cdot (X_{ox,N_2} + X_{ox,O_2} + X_{ox,CO_2} + X_{ox,H_2O} + X_{ox,CO} + \\
 + X_{ox,H_2} + X_{ox,NO} + X_{ox,OH} + X_{ox,N} + X_{ox,H} + X_{ox,O} + X_{ox,Ar} + X_{ox,N_2O} + X_{ox,NO_2} + \\
 + X_{ox,HO_2} + X_{ox,NH_3} + X_{ox,NH_2} + X_{ox,NH} + X_{ox,CN} + X_{ox,HCN} + X_{ox,NCO} + X_{ox,S} + \\
 + X_{ox,S_2} + X_{ox,SO} + X_{ox,SO_2} + X_{ox,SO_3} + X_{ox,HS} + X_{ox,H_2S} + X_{ox,COS} + X_{ox,CH_4} + \\
 + X_{ox,H_2O_2} + X_{ox,HCO} + X_{ox,CH_2O} + X_{ox,CH_3} + X_{ox,CH_3O} + X_{ox,C_2H_4} + X_{ox,C_2H_3} + \\
 + X_{ox,CH_2HCO}) = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{H_2} + n_{NO} + n_{OH} + n_N + \\
 + n_H + n_O + n_{Ar} + n_{N_2O} + n_{NO_2} + n_{HO_2} + n_{NH_3} + n_{NH_2} + n_{NH} + n_{CN} + n_{HCN} + \\
 + n_{NCO} + n_S + n_{S_2} + n_{SO} + n_{SO_2} + n_{SO_3} + n_{HS} + n_{H_2S} + n_{COS} + n_{CH_4} + n_{H_2O_2} + \\
 + n_{HCO} + n_{CH_2O} + n_{CH_3} + n_{CH_3O} + n_{C_2H_4} + n_{C_2H_3} + n_{CH_2HCO}
 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Dado que el número de compuestos considerados en este trabajo como integrantes del gas quemado está establecido ($N = 38$), el método empleado para el cálculo de las concentraciones en equilibrio de las diferentes especies ha sido el de las constantes de equilibrio, debido al menor número de ecuaciones a resolver (N en lugar de $N+C$), y a que su extensión al cálculo de las especies cinéticamente controladas es menos costoso. La elección de las reacciones de equilibrio a considerar se ha realizado en base a los siguientes criterios:

- Ser linealmente independientes.
- Incluir todas las especies al menos una vez.
- Constantes de equilibrio conocidas en función de la temperatura.

- Asegurar la convergencia del método matemático empleado en la resolución del sistema de ecuaciones resultante, es decir, evitar que en una misma reacción aparezcan especies cuyas concentraciones presenten órdenes de magnitud muy diferentes, facilitando así la inversión de la matriz de derivadas (matriz jacobiana).

Para encontrar la solución a las 38 incógnitas (tantas como número de especies consideradas, N) que aparecen en la ecuación (4.3), el método de las constantes de equilibrio conduce a la resolución de un sistema de 38 ecuaciones algebraicas no lineales, incluidas en el apartado A1.1 del Anexo 1 (ecuaciones (A1.1) a (A1.38)). Las seis primeras de estas ecuaciones corresponden a los balances atómicos para cada uno de los elementos presentes en la reacción (carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y argón) y las 32 restantes ($N-C$) se obtienen a partir de las correspondientes reacciones de equilibrio, que se detallan a continuación:



Como el objetivo es obtener el número de moles de cada especie en la mezcla de productos de la combustión, es decir, los 38 n_i de la ecuación (4.3), se debe utilizar el

concepto de constante de equilibrio de una reacción j en función del número de moles, K_n , que atiende a la siguiente expresión general:

$$K_{n,j} = \frac{\prod_{p=1}^{n^\circ \text{ productos}} n_p^{\nu_p}}{\prod_{r=1}^{n^\circ \text{ reactivos}} n_r^{\nu_r}} \quad (4.4)$$

siendo ν_p el coeficiente estequiométrico para la especie p de los productos y ν_r el correspondiente a la especie r en los reactivos.

Para el cálculo de las constantes de equilibrio referidas al número de moles, K_n , se utiliza el concepto de constante de equilibrio referida a las presiones parciales, K_p , ya explicado en el capítulo 2. La razón radica en que los valores de $K_{pf,i}$ (constante de equilibrio de formación de la especie i) para cada una de las especies que constituyen el gas quemado son fáciles de encontrar en diversas fuentes bibliográficas. A partir de estos valores, para una reacción genérica j que incluya N especies, el valor de K_p de dicha reacción para una temperatura dada puede calcularse según la siguiente expresión:

$$\log(K_{p,j}) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \log(K_{pf,i}) \quad (4.5)$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico para la especie i de la reacción, positivo para los productos y negativo para los reactivos. Los valores del logaritmo decimal de estas últimas constantes están tabulados en la referencia [21] para un rango de temperaturas comprendido entre 298 y 6000 K, intervalo que cubre sobradamente las condiciones existentes en el interior de la cámara de combustión de cualquier equipo.

Una vez obtenidos los valores de $K_{p,j}$ mediante la ecuación (4.5) para cada reacción a diversas temperaturas, se ha realizado un ajuste a una expresión del tipo,

$$\log(K_{p,j}) = A \cdot \ln(T_e) + \frac{B}{T_e} + C + D \cdot T_e + E \cdot T_e^2 \quad (4.6)$$

siendo T_e (K) la temperatura equivalente de los productos de la combustión, definida como la milésima parte de la temperatura absoluta, y A , B , C , D y E constantes de ajuste, cuyos valores para cada reacción se muestran en la tabla 4.3. Esta última expresión ha sido utilizada en varios trabajos previos debido al buen acuerdo existente entre los valores tabulados y los resultantes del ajuste [22] [23]. Por último, la conversión de los valores de $K_{p,j}$ en valores de $K_{n,j}$, que son los que realmente se utilizan en el modelo de equilibrio, se realiza en base a la definición de la constante de equilibrio expresada en presiones parciales, descrita en el capítulo 2 (ecuación 2.4). Partiendo de esta ecuación y asumiendo comportamiento de gases ideales, se obtiene finalmente la ecuación (4.8):

$$K_{p,j} = \frac{\left(\frac{n_C \cdot R \cdot T}{p^0 \cdot V} \right)^c \cdot \left(\frac{n_D \cdot R \cdot T}{p^0 \cdot V} \right)^d \cdot \dots}{\left(\frac{n_A \cdot R \cdot T}{p^0 \cdot V} \right)^a \cdot \left(\frac{n_B \cdot R \cdot T}{p^0 \cdot V} \right)^b \cdot \dots} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d \cdot \dots}{n_A^a \cdot n_B^b \cdot \dots} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p^0 \cdot V} \right)^{c+d+\dots-a-b-\dots} \quad (4.7)$$

$$K_{p,j} = K_{n,j} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p^0 \cdot V} \right)^{c+d+\dots-a-b-\dots} \rightarrow K_{n,j} = K_{p,j} \cdot \left(\frac{p^0 \cdot V}{R \cdot T} \right)^{\Delta n} \quad (4.8)$$

siendo V el volumen total ocupado por el gas quemado y Δn la diferencia entre el número total de moles en los productos y el número total de moles en los reactivos, es decir, la expansión molecular.

Tabla 4.3. Constantes de ajuste para las reacciones de equilibrio

	Reacción	A	B	C	D	E
R4.1	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ NO}$	0.08630	-9.40326	1.31109	-0.03374	0.00038
R4.2	$2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4 \text{ OH}$	1.49092	-33.00321	8.59887	-0.65329	0.03766
R4.3	$2 \text{ CO} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$	-0.92167	29.30093	-9.50173	0.70960	-0.04750
R4.4	$2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$	-1.22707	24.94383	-5.14883	0.33905	-0.01661
R4.5	$\text{N}_2 = 2 \text{ N}$	0.69341	-49.19733	6.26863	-0.13627	0.00707
R4.6	$\text{H}_2 = 2 \text{ H}$	0.75165	-22.55690	5.36547	-0.09553	0.00127
R4.7	$\text{O}_2 = 2 \text{ O}$	0.86656	-25.78707	6.42727	-0.26848	0.01469
R4.8	$\frac{1}{2} \text{ N}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}_2$	-0.41634	-1.84687	-3.37578	0.24983	-0.01903
R4.9	$\text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{N}_2\text{O}$	-0.35846	-4.38965	-4.07466	0.32611	-0.02319
R4.10	$\frac{1}{2} \text{ H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2$	-0.54394	-0.25483	-2.40680	0.23721	-0.01468
R4.11	$\frac{1}{2} \text{ N}_2 + \frac{1}{2} \text{ H}_2 = \text{NH}$	0.05857	-19.65771	1.10180	-0.05925	0.00605
R4.12	$\frac{1}{2} \text{ S}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{SO}$	-0.02924	3.08905	0.26298	0.01280	-0.00095
R4.13	$\text{SO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{SO}_2$	-0.32253	15.67412	-4.13416	0.20322	-0.01588
R4.14	$\text{SO} + \text{O}_2 = \text{SO}_3$	-0.61646	20.75275	-9.19843	0.47765	-0.03623
R4.15	$\text{S} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{SO}$	-0.46115	14.07829	-2.71565	0.16946	-0.01062
R4.16	$\frac{1}{2} \text{ N}_2 + \frac{3}{2} \text{ H}_2 = \text{NH}_3$	-1.40929	2.0326	-5.85193	0.63382	-0.03702
R4.17	$\text{SO} + \text{CO} = \text{COS} + \text{O}$	0.16246	-11.25726	-1.40267	0.15563	-0.01249
R4.18	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \frac{3}{2} \text{ O}_2$	0.27638	-26.98001	4.06983	-0.10052	0.00784
R4.19	$\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{HS} + \text{OH}$	1.67826	3.05478	2.00321	-0.01901	-0.02211
R4.20	$\text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{ H}_2 + \frac{1}{2} \text{ N}_2 = \text{HCN} + \text{O}_2$	-0.10067	-27.64039	1.67224	0.01537	0.00200
R4.21	$\text{HCN} + \text{H} = \text{CN} + \text{H}_2$	0.77855	-4.42678	1.81647	-3.91295	0.34089
R4.22	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$	-0.23936	33.53076	-2.04260	0.05838	-0.00176
R4.23	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.12780	2.35438	0.48525	-0.17499	0.01421
R4.24	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{ H}_2$	2.93964	-10.0135	12.63843	-1.30697	0.07604
R4.25	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	-2.35302	7.19716	-3.04662	4.42307	-1.20048
R4.26	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	0.17469	19.46921	-0.40511	-0.23707	0.01775
R4.27	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	0.19659	6.38436	0.72166	-0.19582	0.01335
R4.28	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	-0.26256	15.22852	-1.30109	0.20566	-0.01522
R4.29	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	-0.24551	17.92461	0.59706	-0.09764	0.01159
R4.30	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$	2.59765	14.86791	13.80838	-1.66912	0.12972
R4.31	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4$	-2.09009	22.99452	-7.24265	1.12853	-0.09243
R4.32	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{HCO}$	-1.90525	2.47116	0.07781	0.93120	-0.07677

4.2.3. Método numérico empleado

El método numérico empleado para la resolución del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales ha sido el de Newton-Raphson [24]. Este método, basado en técnicas matriciales, permite la sistematización y simplificación del proceso de búsqueda de solución, siendo éste totalmente independiente de las condiciones de mezcla (rica o pobre). Esto permite modificar fácilmente el número de especies y/o reacciones con un bajo coste computacional, dotando al problema de una mayor flexibilidad.

El método de Newton-Raphson, al igual que cualquier otro proceso iterativo, necesita una aproximación inicial a la solución, a partir de la cual se van haciendo las iteraciones sucesivas hasta que se cumplen los criterios de convergencia exigidos. Dichas iteraciones responden a la ecuación (4.9),

$$n(I) = n(I-1) - \frac{F[n(I-1)]}{F'[n(I-1)]} \quad (4.9)$$

donde $n(I)$ es el vector de soluciones (moles de cada especie) en la iteración I , $n(I-1)$ es el mismo vector evaluado en la iteración $I-1$, F es el vector de funciones (es decir, las ecuaciones planteadas) correspondiente a la iteración $I-1$ y F' es la derivada de dicho vector, que para el caso de un sistema de ecuaciones es la matriz jacobiana J . Por tanto, se puede escribir:

$$n(I) = n(I-1) - J^{-1}[n(I-1)] \cdot F[n(I-1)] \quad (4.10)$$

donde la inversa de la matriz jacobiana se obtiene empleando el método de Gauss-Jordan. En la figura 4.1 se puede observar de forma esquemática la secuencia de cálculo que sigue este método.

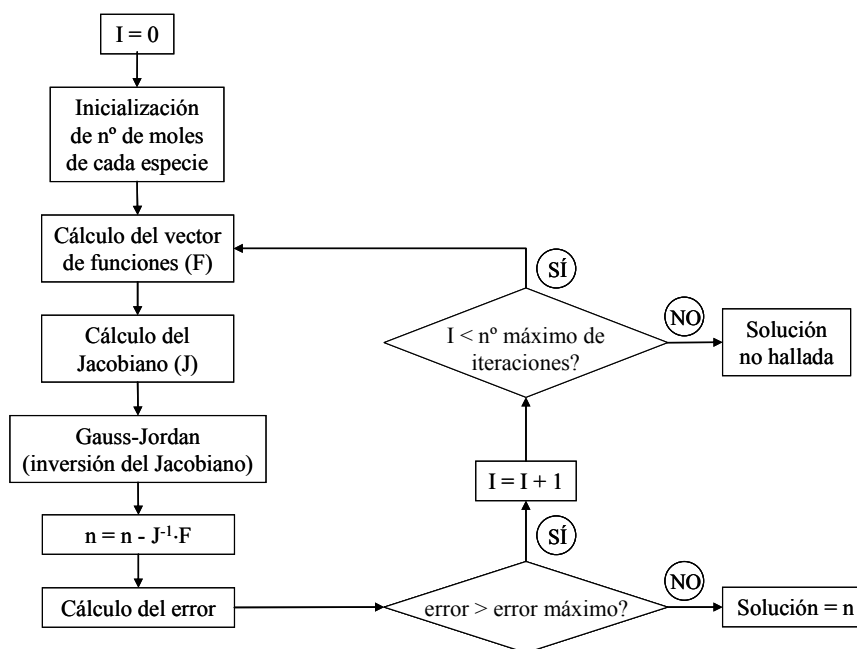


Figura 4.1. Diagrama de flujos del método matricial de Newton-Raphson

Como aproximación inicial a la solución, se ha optado por considerar los valores correspondientes a una combustión completa, tras la cual sólo existen N_2 , CO_2 , H_2O y SO_2 como productos, asignando al resto de especies valores muy pequeños. Se ha comprobado que la convergencia del método está asegurada para cualquier valor de dosado relativo y de temperatura.

4.2.4. Balances térmicos

4.2.4.1. Propiedades termodinámicas de reactivos y productos

Con el fin de facilitar la estimación de propiedades termodinámicas en programas de cálculo (calor específico y entalpía), diversos autores han propuesto ajustes polinómicos para dichas propiedades, evitando así la consideración de todos los valores tabulados y los correspondientes algoritmos de interpolación. En este trabajo, siguiendo la recomendación de otros autores [14] y [25], los ajustes realizados para especies que no sean el combustible se basan en los propuestos por Gordon y McBride [26], y han sido obtenidos de la base de datos termoquímica del paquete informático CHEMKIN III [27]. Dichos ajustes vienen dados por las ecuaciones (4.11) y (4.12):

$$\frac{c_{p,i}}{R} = a_{i1} + a_{i2} \cdot T + a_{i3} \cdot T^2 + a_{i4} \cdot T^3 + a_{i5} \cdot T^4 \quad (4.11)$$

$$\frac{h_i}{R \cdot T} = a_{i1} + \frac{a_{i2}}{2} \cdot T + \frac{a_{i3}}{3} \cdot T^2 + \frac{a_{i4}}{4} \cdot T^3 + \frac{a_{i5}}{5} \cdot T^4 + \frac{a_{i6}}{T} \quad (4.12)$$

donde $c_{p,i}$ es el calor específico a presión constante de la especie i (J/kmol/K) y h_i su entalpía específica (J/kmol). Las constantes de ajuste a_{i1} , a_{i2} , a_{i3} , a_{i4} , a_{i5} y a_{i6} , cuyos valores se muestran en la tabla 4.4, están tabuladas para dos rangos diferentes de temperatura. El primer rango, comprendido entre 300 y 1000 K, es apropiado para el cálculo de las propiedades de la mezcla de reactivos, mientras que el segundo, comprendido entre 1000 y 5000 K, lo es para el cálculo de las propiedades del gas quemado.

Tabla 4.4. Coeficientes para el cálculo de $c_{p,i}$ y h_i de las especies consideradas

Especie	T (K)	a_{i1}	a_{i2}	a_{i3}	a_{i4}	a_{i5}	a_{i6}
N_2	300-1000	3.29868	0.001408	-3.963E-6	5.641E-9	-2.445E-12	-1020.899
	1000-5000	2.92664	0.001488	-5.685E-7	1.000E-10	-6.753E-15	-922.798
O_2	300-1000	3.21294	0.001127	-5.756E-7	1.314E-9	-8.769E-13	-1005.249
	1000-5000	3.69758	0.000614	-1.259E-7	1.775E-11	-1.136E-15	-1233.930
CO_2	300-1000	2.27572	0.009922	-1.041E-5	6.867E-9	-2.117E-12	-48373.140
	1000-5000	4.45362	0.003140	-1.278E-6	2.394E-10	-1.669E-14	-48966.960
H_2O	300-1000	3.38684	0.003475	-6.355E-6	6.969E-9	-2.507E-12	-30208.110
	1000-5000	2.67215	0.003056	-8.730E-7	1.201E-10	-6.392E-15	-29899.210
CO	300-1000	3.26245	0.001512	-3.882E-6	5.582E-9	-2.475E-12	-14310.540
	1000-5000	3.02508	0.001443	-5.631E-7	1.019E-10	-6.920E-15	-14268.350
H_2	300-1000	3.29812	0.000825	-8.143E-7	-9.475E-11	4.135E-13	-1012.521
	1000-5000	2.99142	0.000700	-5.634E-8	-9.232E-12	1.583E-15	-835.034
NO	300-1000	3.37654	0.001253	-3.303E-6	5.218E-9	-2.446E-12	9817.961
	1000-5000	3.24544	0.001269	-5.016E-7	9.169E-11	-6.275E-15	9800.84
OH	300-1000	3.63727	0.000185	-1.676E-6	2.387E-9	-8.431E-13	3606.781
	1000-5000	2.88273	0.001014	-2.277E-7	2.175E-11	-5.126E-16	3886.888

N	300-1000	2.50307	-2.180E-5	5.421E-8	-5.648E-11	2.000E-14	56098.900
	1000-5000	2.45027	1.066E-4	-7.465E-8	1.880E-11	-1.026E-15	56116.040
H	300-1000	2.50104	0	0	0	0	25471.620
	1000-5000	2.50104	0	0	0	0	25471.620
O	300-1000	2.94643	-0.001638	2.421E-6	-1.603E-9	3.891E-13	29147.640
	1000-5000	2.54206	-2.755E-5	3.103E-9	4.551E-12	-4.368E-16	29230.800
Ar	300-1000	2.50000	0	0	0	0	-745.375
	1000-5000	2.50000	0	0	0	0	-745.375
N₂O	300-1000	2.54306	0.009492	-9.793E-6	6.264E-9	-1.902E-12	8765.100
	1000-5000	4.71898	0.002873	-1.197E-6	2.251E-10	-1.575E-14	8165.811
NO₂	300-1000	2.67060	0.007839	-8.064E-6	6.162E-9	-2.320E-12	2896.290
	1000-5000	4.68286	0.002462	-1.042E-6	1.977E-10	-1.392E-14	2261.292
HO₂	300-1000	2.97996	0.004997	-3.791E-6	2.354E-9	-8.089E-13	176.227
	1000-5000	4.07219	0.002131	-5.308E-7	6.112E-11	-2.841E-15	-157.972
NH₃	300-1000	2.20435	0.010115	-1.465E-5	1.447E-8	-5.329E-12	-6525.488
	1000-5000	2.46190	0.006059	-2.000E-6	3.136E-10	-1.938E-14	-6493.269
NH₂	300-1000	3.43249	0.003200	-6.614E-6	8.591E-9	-3.572E-12	21772.270
	1000-5000	2.96131	0.002933	-9.064E-7	1.617E-10	-1.204E-14	21919.760
NH	300-1000	3.33976	0.001253	-3.492E-6	4.219E-9	-1.558E-12	41850.470
	1000-5000	2.76025	0.001375	-4.452E-7	7.693E-11	-5.018E-15	42078.280
CN	300-1000	3.66320	-0.0011565	2.163E-6	1.854E-10	-8.215E-13	51281.180
	1000-5000	3.72012	0.000152	1.987E-7	-3.798E-11	1.328E-15	51116.260
HCN	300-1000	2.49046	0.008611	-1.031E-5	7.481E-9	-2.229E-12	15208.344
	1000-5000	3.65008	0.003461	-1.274E-6	2.218E-10	-1.477E-14	14983.916
NCO	300-1000	2.83032	0.008871	-8.946E-6	5.877E-9	-1.908E-12	18005.430
	1000-5000	5.01205	0.002627	-1.108E-6	2.094E-10	-1.460E-14	17371.850
S	300-1000	3.18733	-0.001596	2.000E-6	-1.507E-9	4.931E-13	32422.590
	1000-5000	2.90215	-0.000548	2.765E-7	-5.017E-11	3.151E-15	32494.230
S₂	300-1000	3.15767	0.003099	-1.561E-6	-1.358E-9	1.137E-12	14391.873
	1000-5000	3.90444	0.000693	-1.233E-7	8.784E-13	1.375E-15	14256.933
SO	300-1000	3.08040	0.001803	6.705E-7	-2.069E-9	8.515E-13	-398.616
	1000-5000	4.02108	0.000258	8.948E-8	-3.580E-11	3.228E-15	-711.962
SO₂	300-1000	2.91144	0.008103	-6.907E-6	3.329E-9	-8.777E-13	-36878.810
	1000-5000	5.25450	0.001979	-8.204E-7	1.576E-10	-1.12E-14	-37568.850
SO₃	300-1000	2.57528	0.015151	-1.230E-5	4.240E-9	-5.267E-13	-48944.100
	1000-5000	7.05067	0.003247	-1.409E-6	2.722E-10	-1.942E-14	-50206.670
HS	300-1000	4.13333	-0.000379	-2.778E-6	5.370E-9	-2.394E-12	15558.623
	1000-5000	3.05381	0.001259	-4.249E-7	6.930E-11	-4.282E-15	15882.250
H₂S	300-1000	3.07103	0.005578	-1.031E-5	1.202E-8	-4.838E-12	-3559.826
	1000-5000	2.88315	0.003828	-1.423E-6	2.499E-10	-1.660E-14	-3480.742
COS	300-1000	2.85853	0.009515	-8.885E-6	4.221E-9	-8.557E-13	-17851.440
	1000-5000	5.19192	0.002506	-1.024E-6	1.944E-10	-1.371E-14	-18462.100
CH₄	300-1000	0.77874	0.017477	-2.783E-5	3.050E-8	-1.224E-11	-9825.229
	1000-5000	1.68348	0.010237	-3.875E-6	6.786E-10	-4.503E-14	-10080.787
H₂O₂	300-1000	3.38875	0.006569	-1.485E-7	-4.6258E-9	2.472E-12	-17663.140
	1000-5000	4.57317	0.004336	-1.474E-6	2.3489E-10	-1.432E-14	-18006.900
HCO	300-1000	2.89833	0.006199	-9.623E-6	1.089E-8	-4.575E-12	4159.922
	1000-5000	3.55727	0.003346	-1.335E-6	2.471E-10	-1.714E-14	3916.324
CH₂O	300-1000	1.65273	0.012631	-1.888E-5	2.050E-8	-8.413E-12	-14865.405
	1000-5000	2.99561	0.006681	-2.629E-6	4.737E-10	-3.213E-14	-15320.369
CH₃	300-1000	2.43044	0.011124	-1.680E-5	1.622E-8	-5.865E-12	16423.781
	1000-5000	2.84405	0.006138	-2.230E-6	3.785E-10	-2.452E-14	16437.809
CH₃O	300-1000	2.10620	0.007217	5.338E-6	-7.377E-9	2.0756E-12	978.601
	1000-5000	3.77080	0.007871	-2.656E-6	3.944E-10	-2.112E-14	127.833
C₂H₄	300-1000	-0.86149	0.027962	-3.389E-5	2.785E-8	-9.738E-12	5573.046
	1000-5000	3.52842	0.011485	-4.418E-6	7.845E-10	-5.267E-14	4428.289

C₂H₃	300-1000	2.45928	0.007371	2.110E-6	-1.322E-9	-1.185E-12	33352.250
	1000-5000	5.93347	0.004018	-3.967E-7	-1.441E-10	2.379E-14	31854.350
CH₂HCO	300-1000	3.40906	0.010739	1.891E-6	-7.159E-9	2.867E-12	1521.477
	1000-5000	5.97567	0.008131	-2.743E-6	4.070E-10	-2.176E-14	490.322

Para el caso de los combustibles, se ha optado por utilizar las dos correlaciones siguientes [14],

$$\frac{c_{p,f}}{R} = a_{f1} + a_{f2} \cdot T + a_{f3} \cdot T^2 + a_{f4} \cdot T^3 + \frac{a_{f5}}{T^2} \quad (4.13)$$

$$\frac{h_f}{R \cdot T} = a_{f1} + \frac{a_{f2}}{2} \cdot T + \frac{a_{f3}}{3} \cdot T^2 + \frac{a_{f4}}{4} \cdot T^3 - \frac{a_{f5}}{T^2} + \frac{a_{f6}}{T} \quad (4.14)$$

donde $c_{p,f}$ es el calor específico a presión constante del combustible (J/kmol/K) y h_f su entalpía (J/kmol). El coeficiente a_{f6} se corresponde con la entalpía de formación estándar del combustible expresada en K. Los valores de las constantes de ajuste a_{f1} , a_{f2} , a_{f3} , a_{f4} , a_{f5} y a_{f6} , mostrados en la tabla 4.5 para los combustibles especificados en la tabla 4.1, han sido obtenidos en su gran mayoría de Reid y Prausnitz [28], excepto los correspondientes a la mezcla de etanol y gasoil, calculados a partir de los coeficientes de dichos combustibles por separado, y al gasoil de referencia y a los ésteres, obtenidos a partir del método de contribución de grupos de Joback [28]. Este último método, fácil de usar y que proporciona buenos resultados, se basa en asignar diferentes contribuciones a los grupos moleculares más comunes, y por simple aditividad se pueden estimar las propiedades de una mezcla a partir de una serie de valores tabulados para cada grupo.

Tabla 4.5. Coeficientes para el cálculo de $c_{p,f}$ y h_f de los combustibles mostrados en la tabla 4.1

Combustible	a_{f1}	a_{f2}	a_{f3}	a_{f4}	a_{f5}	a_{f6}
Metano	2.31357	0.006270	1.440E-6	-1.362E-9	0	-9008.90
Metanol	2.54390	0.008530	3.112E-6	-3.430E-9	0	-24212.17
Acetileno	3.22588	0.009115	-6.022E-6	1.698E-9	0	27291.32
Etileno	0.45778	0.018836	-1.004E-5	2.111E-9	0	6295.41
Etano	0.65059	0.021422	-8.345E-6	1.048E-9	0	-10192.45
Etanol	1.08419	0.025752	-1.009E-5	1.651E-10	0	-28265.58
Propano	-0.50806	0.036842	-1.908E-5	3.867E-9	0	-12496.99
Butano	1.14109	0.039848	-1.333E-5	-3.394E-10	0	-15179.22
MTBE	0.30479	0.061775	-3.122E-5	5.176E-9	0	-35253.79
Benceno	-19.56440	0.117505	-1.147E-4	4.174E-8	276945.99	9968.73
ETBE	2.84219	0.064554	-3.041E-5	5.000E-9	0	-37062.80
n-heptano	22.22600	0.010000	-3.740E-6	5.500E-10	-122.498	-22588.41
Isooctano	-0.27848	0.091440	-4.923E-5	1.027E-8	-15582.39	-26967.51
E-Diesel E10	-4.30721	0.127496	-7.397E-5	1.612E-8	0	-28457.83
Gasoil de referencia	-6.86854	0.176341	-1.043E-4	2.366E-8	0	-28549.01
Metiléster de aceite de palma	0.45454	0.200840	-1.093E-4	2.082E-8	0	-79907.90
Metiléster de aceites usados	-0.69814	0.212517	-1.216E-4	2.556E-8	0	-71873.58
Metiléster de aceite de soja	-1.27698	0.217761	-1.273E-4	2.806E-8	0	-70352.75
Metiléster de aceite de girasol	-1.26159	0.213622	-1.248E-4	2.753E-8	0	-68851.88
Metiléster de aceite de colza	-0.96984	0.213613	-1.233E-4	2.660E-8	0	-71384.15
Etiléster de aceite de girasol	-1.37925	0.225329	-1.316E-4	2.902E-8	0	-71369.20

Una vez conocidos los valores de c_p y de h para el combustible y para cada una de las especies consideradas, se pueden calcular las propiedades termodinámicas de la mezcla de reactivos (combustible más oxidante, sq) y de los productos (gas quemado, q) mediante las siguientes expresiones:

- Mezcla de reactivos:

$$c_{p,sq} = X_f \cdot c_{p,f} + X_{ox} \cdot c_{p,ox} = X_f \cdot c_{p,f} + X_{ox} \cdot \sum_{i=1}^N X_{ox,i} \cdot c_{p,i} \quad (4.15)$$

$$c_{v,sq} = c_{p,sq} - R \quad (4.16)$$

$$h_{sq} = X_f \cdot h_f + X_{ox} \cdot h_{ox} = X_f \cdot h_f + X_{ox} \cdot \sum_{i=1}^N X_{ox,i} \cdot h_i \quad (4.17)$$

$$u_{sq} = h_{sq} - R \cdot T_{sq} \quad (4.18)$$

- Mezcla de productos:

$$c_{p,q} = \sum_{i=1}^N X_{i,q} \cdot c_{p,i} \quad (4.19)$$

$$c_{v,q} = c_{p,q} - R \quad (4.20)$$

$$h_q = \sum_{i=1}^N X_{i,q} \cdot h_i \quad (4.21)$$

$$u_q = h_q - R \cdot T_q \quad (4.22)$$

donde:

X_f :	fracción molar de combustible en la mezcla de reactivos.
X_{ox} :	fracción molar de oxidante en la mezcla de reactivos.
$X_{ox,i}$:	fracción molar de la especie i en el oxidante.
T_{sq}, T_q :	temperatura (K) de reactivos y productos, respectivamente.
R :	constante universal de los gases (J/kmol/K).
$c_{p,sq}, c_{p,q}$:	calor específico medio a presión constante para los reactivos y para los productos, respectivamente (J/kmol/K).
$c_{v,sq}, c_{v,q}$:	calor específico medio a volumen constante para los reactivos y para los productos, respectivamente (J/kmol/K).
h_{sq}, h_q :	entalpía específica (J/kmol) para los reactivos y productos, respectivamente.
u_{sq}, u_q :	energía interna específica (J/kmol) para los reactivos y productos, respectivamente.
N :	número de especies consideradas.

El cálculo de los valores absolutos para la entalpía H (J) y para la energía interna U (J) se realiza multiplicando sus correspondientes valores específicos, obtenidos con las expresiones anteriores, por el número de moles. A partir de estos valores absolutos se puede proceder a la determinación tanto del calor liberado instantáneo como de la temperatura adiabática de llama.

4.2.4.2. Calor liberado en el proceso de combustión

El calor liberado en un proceso de combustión, Q_{lib} (J), es una magnitud teórica que se refiere al calor desprendido en la reacción, estando reactivos y productos a la misma temperatura (la correspondiente a los reactivos). Si las condiciones consideradas son las estándar (298 K y 1 bar), dicho calor liberado por unidad de masa de combustible coincide con el poder calorífico del combustible.

Aplicando el primer principio de la termodinámica, se puede obtener la ecuación que proporciona el cálculo del calor liberado (ecuación (4.23)),

$$Q_{lib} = U_{sq}(T_{sq}) - U_q(T_{sq}) + \bar{p} \cdot (V_{sq} - V_q) = H_{sq}(T_{sq}) - H_q(T_{sq}) - \bar{V} \cdot (p_{sq} - p_q) \quad (4.23)$$

donde:

$U_q(T_{sq}), U_{sq}(T_{sq})$:	energía interna total (J) de los productos y de los reactivos, respectivamente, evaluadas a la temperatura de los reactivos.
$H_q(T_{sq}), H_{sq}(T_{sq})$:	entalpía total (J) de los productos y de los reactivos, respectivamente, evaluadas a la temperatura de los reactivos.
V_{sq}, V_q :	volumen (m^3) ocupado por reactivos y productos, respectivamente.
p_{sq}, p_q :	presión de reactivos y productos, respectivamente.
\bar{V}, \bar{p} :	volumen y presión medios a lo largo del proceso de combustión.

A partir de la ecuación de estado para los gases ideales se pueden desarrollar los términos en los cuales aparece la presión media y el volumen medio, llegando a las siguientes expresiones equivalentes:

$$Q_{lib} = U_{sq}(T_{sq}) - U_q(T_{sq}) + \frac{T_{sq}}{2} \cdot \left(R_{sq} \cdot \left(1 + \frac{p_q}{p_{sq}} \right) - R_q \cdot \left(1 + \frac{p_{sq}}{p_q} \right) \right) \cdot m \quad (4.24)$$

$$Q_{lib} = H_{sq}(T_{sq}) - H_q(T_{sq}) - \frac{T_{sq}}{2} \cdot \left(R_{sq} \cdot \left(1 - \frac{p_q}{p_{sq}} \right) + R_q \cdot \left(\frac{p_{sq}}{p_q} - 1 \right) \right) \cdot m \quad (4.25)$$

siendo R_q y R_{sq} las constantes del gas quemado y de la mezcla de reactivos (J/kg/K) respectivamente, calculadas a partir de R (constante universal de los gases (J/kmol/K)) y de los pesos moleculares de una y otra zona, y m la masa total (kg). A partir de cualquiera de las dos ecuaciones anteriores, resulta fácil deducir las correspondientes a los procesos de combustión a presión constante y a volumen constante. Si la presión es la que se mantiene constante se llega a la ecuación (4.26), mientras que si es el volumen la variable que permanece constante se obtiene la ecuación (4.27).

$$Q_{lib}|_p = U_{sq}(T_{sq}) - U_q(T_{sq}) + T_{sq} \cdot (R_{sq} - R_q) \cdot m = H_{sq}(T_{sq}) - H_q(T_{sq}) \quad (4.26)$$

$$Q_{lib}|_v = H_{sq}(T_{sq}) - H_q(T_{sq}) - T_{sq} \cdot (R_{sq} - R_q) \cdot m = U_{sq}(T_{sq}) - U_q(T_{sq}) \quad (4.27)$$

4.2.4.3. Temperatura adiabática de llama

La temperatura adiabática de llama, T_{ad} (K), es la máxima temperatura alcanzable por los productos de la combustión si todo el calor liberado en la reacción se empleara en calentarlos, es decir, si tal proceso de combustión fuera adiabático. Esta temperatura es un parámetro importante en estudios de combustión por su efecto controlador en la velocidad de reacciones químicas, por su influencia en la emisión de compuestos contaminantes (especialmente de NO_x), y por su importancia en el diseño de zonas calientes en cámaras de combustión. En numerosos procesos de combustión, entre los que cabe destacar los que tienen lugar en MCIA, la temperatura localmente alcanzada por una porción de combustible en el instante de quemarse es muy próxima a la temperatura adiabática de llama. Este hecho se debe a la rapidez con la que ocurre la reacción de combustión, durante la cual apenas hay tiempo para transmitir calor.

El método utilizado en este trabajo, similar al planteado por Desantes y col. [23], considera como datos de partida la composición del oxidante y del combustible, el dosado relativo, la presión y la temperatura de reactivos, y sigue un proceso iterativo probando diferentes temperaturas hasta que la composición del gas quemado sea tal que no haya pérdidas de energía interna (o entalpía) en un proceso a volumen constante (o a presión constante).

En la figura 4.2 se muestra el algoritmo empleado para el cálculo de la temperatura adiabática de llama. El método parte de dos temperaturas, T_{max} y T_{min} (máxima y mínima, respectivamente), lo suficientemente extremas como para garantizar que la solución se encuentre entre ambas. Aunque la combustión local de una partícula de combustible en un motor diesel no ocurre ni a presión ni a volumen constante, en el modelo de motor descrito en el capítulo 5 se ha considerado un proceso de combustión a presión constante para el cálculo de la temperatura adiabática en cada instante, debido a que el gas quemado no tiene restricciones para expandirse localmente.

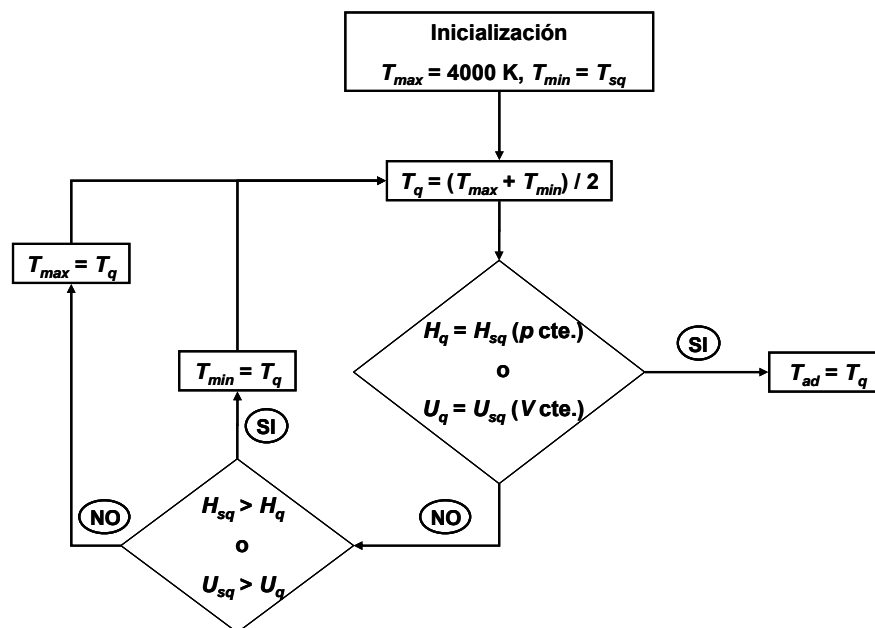


Figura 4.2. Esquema del algoritmo de cálculo de la temperatura adiabática de llama

4.3. Modelo cinético-químico

4.3.1. Introducción

En este apartado se presenta el esquema cinético que ha sido desarrollado para modelar la formación y destrucción de los productos de la combustión, asumiendo que todas las especies consideradas están cinéticamente controladas, y prestando especial interés a los óxidos de nitrógeno y al monóxido de carbono. Con el fin de mantener una metodología coherente con la del apartado anterior, primero se presentan las especies y reacciones que han sido consideradas como integrantes del esquema cinético, y a continuación se describe el método matemático empleado para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales resultante. Por último, se ha realizado una serie de estudios paramétricos persiguiendo tres objetivos diferentes: el primero de ellos es limitar el rango en el cual la consideración de equilibrio químico para los distintos compuestos puede ser válido, el segundo es la comparación del modelo cinético desarrollado con otros esquemas cinéticos propuestos para el cálculo de las emisiones de NO_x en MCIA, en particular con los propuestos por Zeldovich y Lavoie y col. [29], y el tercero es estudiar la influencia que determinadas variables (tiempo de combustión, tiempo de dilución, tipo de combustible, tasa de EGR, etc.) tienen sobre la evolución cinética local de las diferentes especies consideradas.

Puesto que los procesos de formación y destrucción de contaminantes dependen de las condiciones locales existentes en el interior de la cámara de combustión, en este apartado dichas condiciones locales se simulan considerando un proceso de combustión instantáneo al inicio de la evolución cinética de una especie, de forma que una determinada cantidad de combustible se quema hasta su composición de equilibrio en las condiciones de temperatura, presión y relación combustible/aire existentes localmente en el primer instante de tiempo, estando, posteriormente, sometidos los productos resultantes a una variación de temperatura, presión y dosado relativo (F_r) determinadas. Dado el carácter local del modelo aquí desarrollado, al dosado relativo con el que se quema inicialmente el combustible se le denomina dosado relativo de premezcla y se denota por F_{rp} , en coherencia con la descripción fenomenológica del proceso de combustión diesel propuesta por Dec [30] y explicada en el capítulo 2.

4.3.2. Mecanismo de reacción

En este apartado se presenta el conjunto de reacciones cinéticas que se ha considerado para simular la evolución de la concentración de las especies más relevantes durante el proceso de combustión en un motor diesel y se plantea el sistema de ecuaciones diferenciales que es necesario resolver. El procedimiento habitual para resolver un esquema cinético completo consta de las siguientes etapas [31]:

1. Selección de las especies
2. Selección de las reacciones
3. Evaluación de su importancia relativa
4. Recopilación de datos cinéticos
5. Evaluación y selección de las constantes de velocidad
6. Aplicación

La primera etapa es crítica en el sentido de que la selección de un número excesivamente elevado de especies complica considerablemente la tarea de resolución, mientras que si dicho número es demasiado escaso pueden quedar descartadas algunas especies y reacciones de importancia notable. Las especies que se han tenido en cuenta como integrantes del gas quemado son las mismas que se han empleado para el cálculo de la composición en equilibrio de los productos de la combustión, es decir, N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO , H_2 , NO , OH , N , H , O , Ar , N_2O , NO_2 , HO_2 , NH_3 , NH_2 , NH , CN , HCN , NCO , S , S_2 , SO , SO_2 , SO_3 , HS , H_2S , COS , CH_4 , H_2O_2 , HCO , CH_2O , CH_3 , CH_3O , C_2H_4 , C_2H_3 y CH_2HCO .

Los procesos de evaluación y selección de los datos cinéticos (constantes de velocidad) son delicados por el frecuente desacuerdo existente entre los valores que se encuentran en la literatura. En la tabla 4.6 se muestran estos datos, consistentes en los coeficientes para el cálculo de las constantes de velocidad en sentido directo (k_f (m^3 , $kmol$, s)) para cada una de las reacciones consideradas, cuya selección se ha efectuado buscando, por una parte, acuerdo entre diversas fuentes bibliográficas, y por otra, similitud entre las condiciones operativas (rango de temperatura y de presión) estudiadas en dichas fuentes y las que se emplean en este trabajo. Se asume que las reacciones en las cuales la separación entre reactivos y productos se realiza a través de un signo " \rightleftharpoons " son reversibles, mientras que el símbolo " \rightarrow " indica que la reacción solamente ocurre en el sentido indicado por la flecha. En el Anexo 2 se muestran las correlaciones de k_f para cada reacción considerada en el mecanismo cinético propuestas por diversos autores, por lo que el grado de acierto o el riesgo asumido en la selección de cada constante puede comprobarse consultando dicho anexo. No obstante, con el estudio de sensibilidad mostrado en el apartado 4.3.6.3 se pretende estimar la influencia que el valor de k_f de las reacciones dominantes sobre la formación de NO tiene sobre la evolución local de la concentración de dicho compuesto.

Las expresiones usadas para el cálculo de k_f responden a una expresión de tipo Arrhenius como la ecuación (2.11) mostrada en el capítulo 2. Las constantes de velocidad en sentido inverso (k_b) se obtienen a partir de las correspondientes en sentido directo y de las constantes de equilibrio en función de las concentraciones (K_c), según la ecuación (4.28),

$$k_b = \frac{k_f}{K_c} \quad (4.28)$$

pudiéndose calcular éstas últimas a partir de K_p a través de la siguiente expresión:

$$K_c = K_p \cdot \left(\frac{p^0}{R \cdot T} \right)^{\Delta n} \quad (4.29)$$

donde K_p para cada reacción viene dada por la ecuación (4.6). Los compuestos que actúan como tercer cuerpo, M , así como las correspondientes eficiencias de cada uno de ellos, han sido adaptados de Kusaka y col. [32], de forma que:

$$[M] = \sum \varepsilon_i []_i \quad (4.30)$$

siendo ε_i la eficiencia de la especie i en la reacción y $[]_i$ su concentración (kmol/m^3). Cabe señalar que cuando no se ofrecen datos sobre compuestos que actúan como tercer cuerpo es porque se asume que todas las especies involucradas en la mezcla actúan como tal, con una eficiencia igual a la unidad. En el caso de que alguna especie presente una eficiencia distinta a la unidad, ésta se indica inmediatamente debajo de la reacción correspondiente.

Tabla 4.6. Reacciones consideradas en el mecanismo de reacción y constantes de velocidad en sentido directo

Reacción	k_f			Propuesta por	Ref.
	A	m	E_a		
Disociación y recombinación de radicales (H/O/OH)					
1. $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	9.76 E+10	0	7470	Baulch, D.L. y col.	[33]
2. $\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	5.12 E+01	2.67	3160	Baulch, D.L. y col.	[33]
3. $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	1.17 E+06	1.3	1828	Li, S.C. y Williams, F.A.	[34]
4. $\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	6.00 E+05	1.3	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
5. $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	1.89 E+07	0	-900	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
6. $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$ M: $\text{H}_2=0/\text{H}_2\text{O}=0/\text{CO}_2=0$	1.00 E+12	-1	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
7. $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ M: $\text{H}_2\text{O}=5$	1.60 E+16	-2	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
8. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ M: $\text{H}_2\text{O}=18.6/\text{CO}_2=4.2/\text{H}_2=2.9/\text{CO}=2.1/\text{N}_2=1.3$	3.61 E+11	-0.72	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
9. $\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	1.25 E+10	0	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
10. $\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$ M: $\text{H}_2\text{O}=5$	6.20 E+10	-0.6	0	Bittker, D.A. y Scullin, V.J.	[36]
Formación/Destrucción CO					
11. $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	1.51 E+04	1.3	-385	Hanson, R.K. y Salimian, S.	[31]
12. $\text{CO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$	5.80 E+10	0	11548	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
13. $\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$	1.60 E+10	0	20645	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
14. $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{M}$	6.20 E+08	0	1515	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
Formación/Destrucción NO térmico					
15. $\text{N} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}$	3.30 E+09	0.3	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
16. $\text{N} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$	6.43 E+06	1	3145	Heywood, J.B.	[14]
17. $\text{N} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$	4.10 E+10	0	0	Heywood, J.B.	[14]
Formación/Destrucción N₂O					
18. $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	1.62 E+11	0	25980	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
19. $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}$	1.00 E+11	0	14199	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
20. $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.00 E+11	0	14199	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
21. $\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$	7.59 E+10	0	7600	Hanson, R.K. y Salimian, S.	[31]
Formación/Destrucción NO₂					
22. $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$	2.11 E+09	0	-240	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
23. $\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$	1.00 E+10	0	300	Hanson, R.K. y Salimian, S.	[31]
24. $\text{NO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$	3.47 E+11	0	740	Hanson, R.K. y Salimian, S.	[31]
Reacciones de compuestos ciano					
25. $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$	1.38 E+01	2.64	2508	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
26. $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$	3.45 E+00	2.64	2508	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
27. $\text{CN} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}$	2.95 E+02	2.45	1124	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
28. $\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	1.45 E+10	0	5509	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
29. $\text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$	6.02 E+10	0	0	Baulch, D.L. y col.	[33]
30. $\text{CN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NCO} + \text{O}$	7.23 E+09	0	-210	Baulch, D.L. y col.	[33]
31. $\text{NCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$	5.00 E+10	0	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
32. $\text{NCO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	1.39 E+15	-1.73	380	Baulch, D.L. y col.	[33]
33. $\text{NCO} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	2.00 E+10	0	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
34. $\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	1.00 E+10	0	-196	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
Reacciones de compuestos NH₃					
35. $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.04 E+03	2.04	285	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
36. $\text{NH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2$	6.36 E+02	2.39	5111	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
37. $\text{NH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$	6.92 E+10	0	1838	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]

38. $\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	4.00 E+03	2	503	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
39. $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.20 E+12	-1.3	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
40. $\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$	1.02 E+10	0	0	Baulch, D.L. y col.	[33]
41. $\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	9.20 E+10	0	0	Glarborg, P. y col.	[18]
42. $\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	5.00 E+08	0.5	1007	Hanson, R.K. y Salimian, S.	[31]
43. $\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$	7.00 E+08	0.5	0	Glarborg, P. y col.	[18]
44. $\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	2.40 E+12	-0.8	0	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
45. $\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$	2.20 E+10	-0.23	0	Glarborg, P. y col.	[18]
46. $\text{NH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	7.60 E+07	0	771	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
Reacciones de compuestos sulfurados					
47. $\text{S}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{S}$	6.31 E+08	0.5	0	Benson, S.W. y col.	[37]
48. $\text{S} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO} + \text{O}$	6.31 E+08	0.5	0	Benson, S.W. y col.	[37]
49. $\text{S} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{H}$	7.20 E+10	0	323	Muller, C.H. y col.	[2]
50. $\text{SO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{M}$	1.20 E+16	-1.84	0	Westenberg, A.A. y DeHaas, N.	[2]
51. $\text{SO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}$	1.00 E+11	0	0	Jeffries, J.B. y Crosley, D.R.	[19]
52. $\text{SO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}$	1.81 E+08	0	2820	Schofield, K.	[37]
53. $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{M}$	1.00 E+11	0	0	Jeffries, J.B. y Crosley, D.R.	[19]
54. $\text{SO}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}_2$	2.80 E+11	0	6040	Schofield, K.	[37]
55. $\text{COS} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{CO}$	6.60 E+09	0	0	Jeffries, J.B. y Crosley, D.R.	[19]
56. $\text{HS} + \text{H} \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_2$	5.16 E+11	0	1057	Muller, C.H. y col.	[2]
57. $\text{HS} + \text{O} \rightleftharpoons \text{S} + \text{OH}$	6.31 E+08	0.5	4030	Benson, S.W. y col.	[37]
58. $\text{HS} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{H}$	3.56 E+11	0	323	Muller, C.H. y col.	[2]
59. $\text{H}_2\text{S} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HS} + \text{OH}$	4.34 E+09	0	1660	Whytock, D.A. y col.	[37]
60. $\text{H}_2\text{S} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HS} + \text{H}_2$	1.20 E+10	0	859	Muller, C.H. y col.	[2]
61. $\text{H}_2\text{S} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HS} + \text{H}_2\text{O}$	1.40 E+10	0	452	Westenberg, A.A. y DeHaas, N.	[37]
62. $\text{SO} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{HS} + \text{NO}$	1.00 E+10	0	0	Jeffries, J.B. y Crosley, D.R.	[19]
63. $\text{N} + \text{SO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{S}$	5.10 E+08	0	0	Jeffries, J.B. y Crosley, D.R.	[19]
Oxidación de C_1 y C_2					
64. $\text{CH}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	1.00 E+14	0	43303	Smooke, M. D.	[38]
65. $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	1.32 E+01	3	4045	Baulch, D. L. y col.	[33]
66. $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.60 E+03	2.1	1236	Smooke, M.D.	[39]
67. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	1.30 E+14	0	22864	Smooke, M.D.	[39]
68. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.00 E+10	0	906	Smooke, M.D.	[39]
69. $\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	1.00 E+11	0	0	Li, S.C. y Williams, F.A.	[34]
70. $\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	1.59 E+11	0	7930	Smooke, M.D.	[39]
71. $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.40 E+06	1.18	-225	Tsang, W.J. y col.	[18]
72. $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	1.26 E+05	1.62	1090	Frenklach, M. y col.	[40]
73. $\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	8.43 E+10	0	0	Baulch, D. L. y col.	[33]
74. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	4.30 E+10	0	15504	Frenklach, M. y col.	[20]
75. $\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2.00 E+10	0	0	Smooke, M.D.	[39]
76. $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	1.00 E+11	0	12629	Frenklach, M. y col.	[40]
77. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.00 E+10	0	2985	Baulch, D. L. y col.	[33]
78. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5.40 E+11	0	7487	Baulch, D. L. y col.	[33]
79. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}$	4.70 E+03	1.88	91	Baulch, D. L. y col.	[18]
80. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{HCO} + \text{O}$	2.50 E+12	-0.78	1579	Bozzelli, J.W. y Dean, A.M.	[18]
81. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	4.00 E+09	0	-126	Miller, J.A. y Bowman, C.T.	[35]
82. $\text{CH}_2\text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$	1.00 E+13	0	21148	Miller, J.A. y col.	[18]
83. $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HO}_2$	7.60 E+09	0	201	Timonen, R.S. y col.	[18]

4.3.3. Método numérico empleado

Para encontrar solución a las 38 incógnitas (número de moles de cada especie en función del tiempo) involucradas en el problema y puesto que se asume que ninguna de las especies alcanza el equilibrio químico, resulta necesario plantear 38 ecuaciones. Seis de estas ecuaciones podrían ser las correspondientes a la condición de conservación de la masa (ecuaciones algebraicas lineales) para cada uno de los elementos (C, H, O, N, S y Ar). Sin embargo, y dada la complejidad asociada a la resolución de este tipo de sistemas, para asegurar la fiabilidad del método de resolución se ha optado por plantear las 38 ecuaciones diferenciales de conservación de especies, expuestas en el apartado A1.2 del Anexo 1 (ecuaciones (A1.39) a (A1.76)). Los balances másicos atómicos se

utilizan como método de comprobación de errores, ya que si se cumplen las ecuaciones conservativas moleculares deben cumplirse también las atómicas. El número que aparece como subíndice en las constantes de velocidad de dicho anexo, al igual que el que aparece en el tercer cuerpo, M, se refiere a la reacción química a la que corresponde dicho número (tabla 4.6).

Uno de los problemas que surgen a la hora de resolver las incógnitas propuestas anteriormente, es que el sistema formado por las 38 ecuaciones diferenciales anteriores presenta una fuerte condición de rigidez. Un sistema de ecuaciones diferenciales se considera rígido cuando una o más variables dependientes (en este caso las concentraciones) cambian muy rápidamente respecto de la variable independiente (el tiempo), mientras que otras variables lo hacen más lentamente. Esta disparidad en las escalas temporales es muy habitual en los esquemas cinéticos, ya que éstos están constituidos por especies altamente reactivas, como son los radicales intermedios, cuyas reacciones son mucho más rápidas que las que involucran a otros compuestos de gran estabilidad, como son los productos finales.

Los métodos numéricos habitualmente usados para la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias dejan de ser eficientes cuando se utilizan para resolver sistemas como el presentado en este trabajo. Esto se debe a que el método numérico se ve obligado a emplear el tamaño de paso de integración, h , mínimo que asegure la estabilidad de la solución respecto de la especie que presenta la menor constante de tiempo t_c , independientemente de que la concentración de esta especie sea despreciable o que las necesidades de precisión permitan un tamaño de paso mucho mayor. Este es el caso de los métodos clásicos de paso variable, como el de Runge-Kutta-Fehlberg, que requieren de tiempos de resolución muy elevados, o de los métodos de paso fijo, como por ejemplo el del trapecio, que pueden conducir a resultados erróneos e incluso a no converger [41].

Los esquemas numéricos para resolver sistemas de ecuaciones rígidas con coeficientes constantes (ecuación (4.31)) suelen involucrar fórmulas multi-paso como las expresadas por las ecuaciones (4.32) o (4.33),

$$y' = -C \cdot y \quad (4.31)$$

$$y_{t+1} = y_t + h \cdot y'_t = (1 - C \cdot h) \cdot y_t \quad (4.32)$$

$$y_{t+1} = y_t + h \cdot y'_{t+1} = (1 + C \cdot h)^{-1} \cdot y_t \quad (4.33)$$

siendo C una matriz definida positiva, y_t el valor de la variable y en el instante t , h el tamaño del paso de integración e $y'_t = dy_t/dt$. La ecuación (4.32) recibe el nombre de ecuación explícita debido a que el valor de la variable y en cada instante de tiempo se calcula exclusivamente a partir de los valores obtenidos en instantes anteriores. Por el contrario, la parte derecha de la ecuación (4.33) evalúa el valor de y en el instante de cálculo considerado, recibiendo así el nombre de ecuación implícita. Para esquemas explícitos, se puede demostrar que el tamaño de paso mínimo que asegura la estabilidad de la solución debe satisfacer la relación $h \leq 2 \cdot t_c$ [41], estando, por tanto, dicho tamaño limitado por la especie que presenta la menor constante de tiempo. Por esta razón, este tipo de esquemas no suelen ser válidos para resolver sistemas rígidos ya que conducen a tiempos de resolución excesivamente elevados y/o a grandes valores de los errores de

redondeo que pueden afectar a la solución final, utilizándose normalmente métodos implícitos para la resolución.

Aunque las explicaciones que se han dado permiten una mejor comprensión de la complejidad asociada a la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales rígidos, cabe señalar que el sistema definido por las 38 ecuaciones diferenciales presentes en el Anexo 1, es más complejo que los mostrados en los ejemplos anteriores debido a su carácter no lineal y a que los coeficientes de la matriz C no son constantes, como se puede ver a continuación. A diferencia de la ecuación (4.31), la forma general de las ecuaciones planteadas en este capítulo responde a la siguiente expresión:

$$y' = F(y) \quad (4.34)$$

cuya solución puede obtenerse mediante la siguiente expresión implícita:

$$y_{t+1} = y_t + h \cdot F(y_{t+1}) \quad (4.35)$$

En el problema aquí presentado se resuelven tantas ecuaciones del tipo (4.35) como especies componen el gas quemado, es decir 38, siendo necesario realizar un cálculo iterativo en cada instante de tiempo hasta que la solución obtenida cumpla los criterios de error previamente fijados (paso variable). Para resolver la ecuación anterior suele ser habitual utilizar técnicas de linealización, como la propuesta por Newton-Raphson, pasando así a los llamados métodos semi-implícitos, cuya ecuación general se expresa según la ecuación (4.36),

$$y_{t+1} = y_t + h \cdot \left[1 - h \cdot \frac{\partial F}{\partial y} \right]^{-1} \cdot F(y_t) \quad (4.36)$$

donde $\partial F / \partial y$ es la matriz de derivadas parciales de la parte derecha de la ecuación (4.34), es decir, la matriz jacobiana.

El método empleado en este trabajo, tal y como han hecho otros investigadores [42], ha sido el método semi-implícito de Rosenbrock de cuarto orden [41] por las razones que se enumeran a continuación:

- Resulta más fácil de entender e implementar que otros métodos más complicados.
- Permite un control del tamaño del paso de integración, adaptándolo según las necesidades del problema y las exigencias de error impuestas.
- Permite escalar el error, es decir, dar mayor importancia a las especies principales a costa de perder precisión en el resto.
- Presenta una alta efectividad cuando no se requieren precisiones excesivamente elevadas (errores relativos entre 0.1 y 0.001%).

En el grupo de trabajo en el que está enmarcada esta tesis doctoral, se han realizado estudios [43] para probar otros métodos de resolución de ecuaciones diferenciales (Runge-Kutta, fórmulas de diferencias retrasadas o BDF's, fórmulas de diferenciación numéricas o NDF's, método de la proyección, etc.), en los que se ha comprobado que para este caso concreto el método de Rosenbrock de cuarto orden es el

más adecuado. La rigidez de los sistemas de ecuaciones diferenciales asociados al modelado de la formación y emisión de contaminantes químicos es demasiado elevada para poder ser abordada por métodos tradicionales de resolución, como los de Runge-Kutta o los métodos trapezoidales. Si bien estos métodos pueden llegar a integrar el sistema a lo largo del periodo de simulación elegido, los resultados obtenidos por Expósito [43] demuestran que no son fiables debido a que no conservan la positividad de las concentraciones de las especies químicas a lo largo de todo el proceso de cálculo y para todas las condiciones de estudio.

Cabe señalar que, puesto que el sistema de ecuaciones está planteado en términos de concentraciones (kmol/m^3), para tener en cuenta las variaciones de volumen provocadas por cambios en la presión, temperatura y número de moles, el valor de la concentración de cada especie al final de un paso de integración se corrige a través de la siguiente expresión:

$$[]_{i,t+h} = []_{i,t} \cdot \frac{V_t}{V_{t+h}} \quad (4.37)$$

siendo $[]_i$ la concentración de la especie i y V el volumen total ocupado por el gas quemado, calculado como:

$$V_{t+h} = \frac{R \cdot T_{t+h} \cdot n_{t+h}}{p_{t+h}} = \frac{R \cdot T_{t+h} \cdot \sum_{i=1}^N []_{i,t+h} \cdot V_t}{p_{t+h}} \quad (4.38)$$

donde los valores de p_{t+h} y T_{t+h} se obtienen por interpolación de los datos contenidos en los ficheros de entrada al modelo (presión y temperatura instantáneas). Por último, la conversión de concentraciones a fracciones molares (ppm volumétricas) se realiza mediante la ecuación (4.39):

$$X_{i,t+h} = \frac{[]_{i,t+h}}{\left(\frac{p_{t+h}}{R \cdot T_{t+h}} \right)} \quad (4.39)$$

4.3.4. Resultados obtenidos: comparación con otros modelos

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para la evolución de la concentración instantánea de las especies consideradas en el mecanismo cinético propuesto, y se comparan con los correspondientes valores de equilibrio químico calculados con el modelo presentado en el apartado 4.2. Como concentración inicial de los diferentes compuestos se ha optado por asumir la resultante de una reacción de combustión en la que se alcanza el equilibrio químico a la temperatura y presión correspondientes al primer instante de tiempo. Como combustible se ha utilizado un gasoil de referencia típico de gasolineras, especificado en la tabla 4.1, una evolución de temperaturas lineal en forma de triángulo cuyo valor inicial y final es 1500 K (temperatura media habitual durante el proceso de combustión en un motor diesel sobrealimentado) y su valor pico es 2750 K (valor próximo a la temperatura local máxima alcanzada en la cámara de combustión), una relación combustible/aire equivalente a $F_r = 1$ y una presión constante igual a 80 bar, típica del final del proceso

de compresión en un motor diesel. Como oxidante se ha considerado el aire seco. En las figuras 4.3 a 4.9 se representan los resultados obtenidos para la evolución de la concentración de las especies más significativas (aquellas que presentan valores mayores a 1 ppm en algún momento de la evolución) para dos tiempos del proceso diferentes, 5 y 15 ms, así como sus correspondientes valores en equilibrio. Para poder comparar dichos valores, en el eje de abscisas se representa un tiempo adimensional (τ), calculado en cada instante como el tiempo transcurrido hasta dicho instante dividido por el tiempo total correspondiente ($\tau = t/t_{total}$).

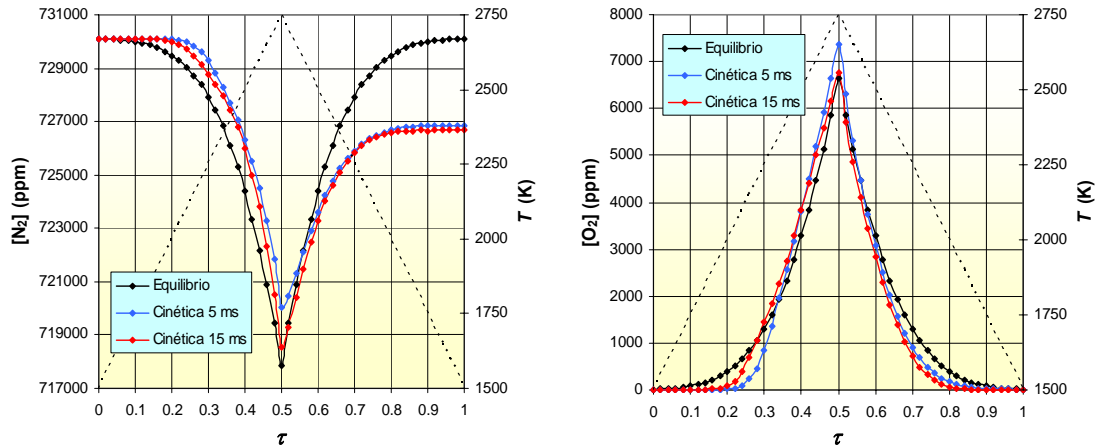


Figura 4.3. Concentraciones de N_2 y O_2 en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms

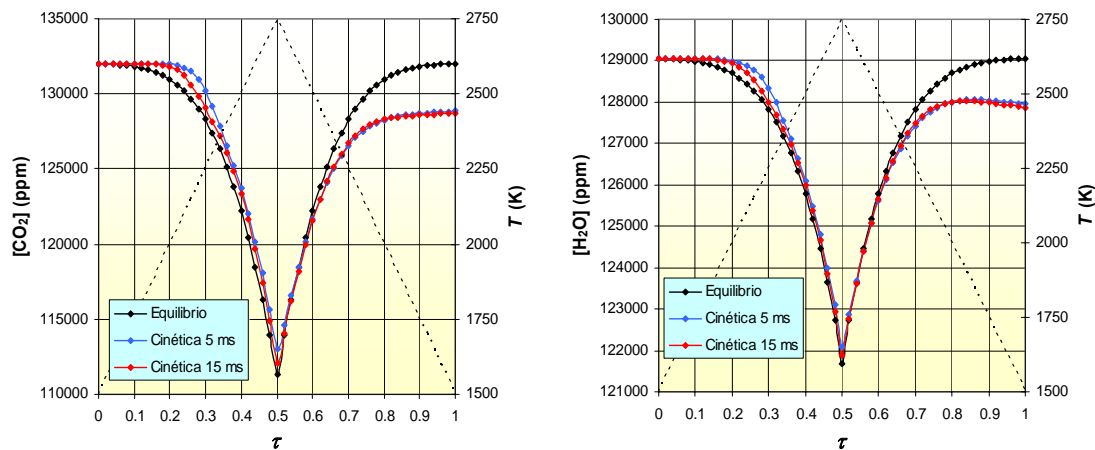


Figura 4.4. Concentraciones de CO_2 y H_2O en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms

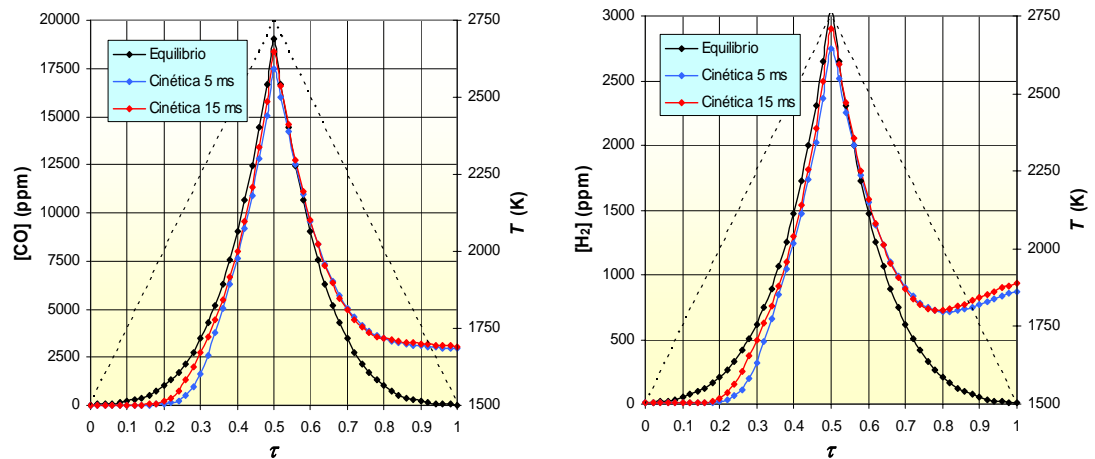


Figura 4.5. Concentraciones de CO y H_2 en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms

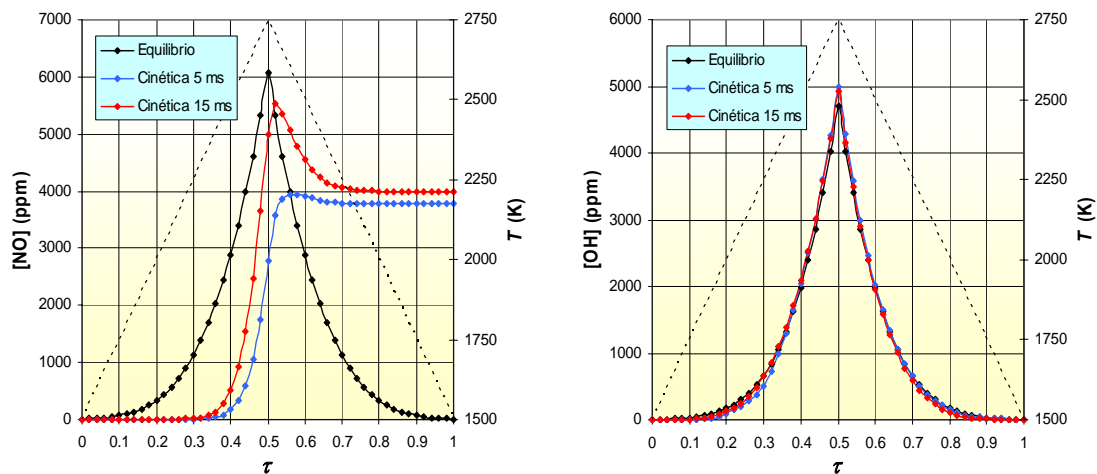


Figura 4.6. Concentraciones de NO y OH en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms

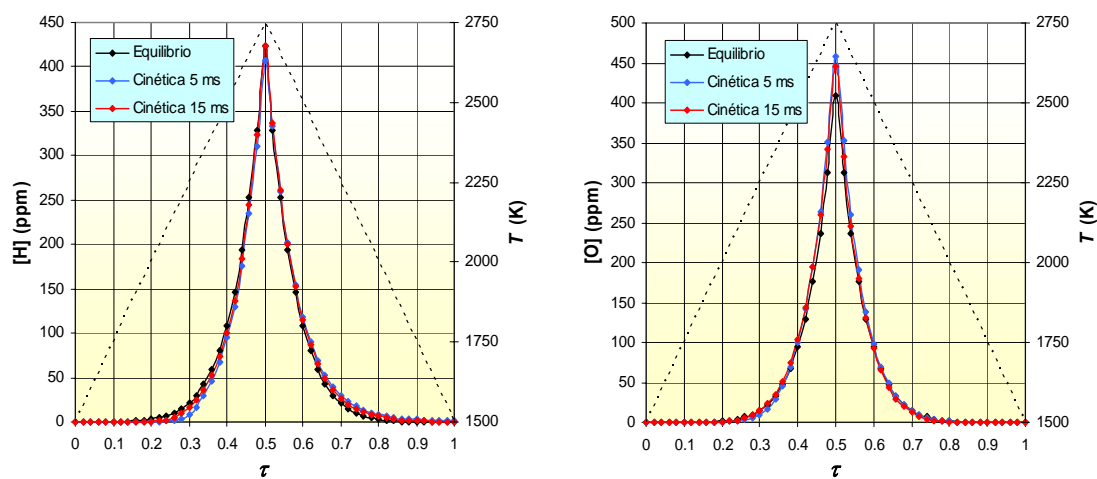


Figura 4.7. Concentraciones de H y O en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms

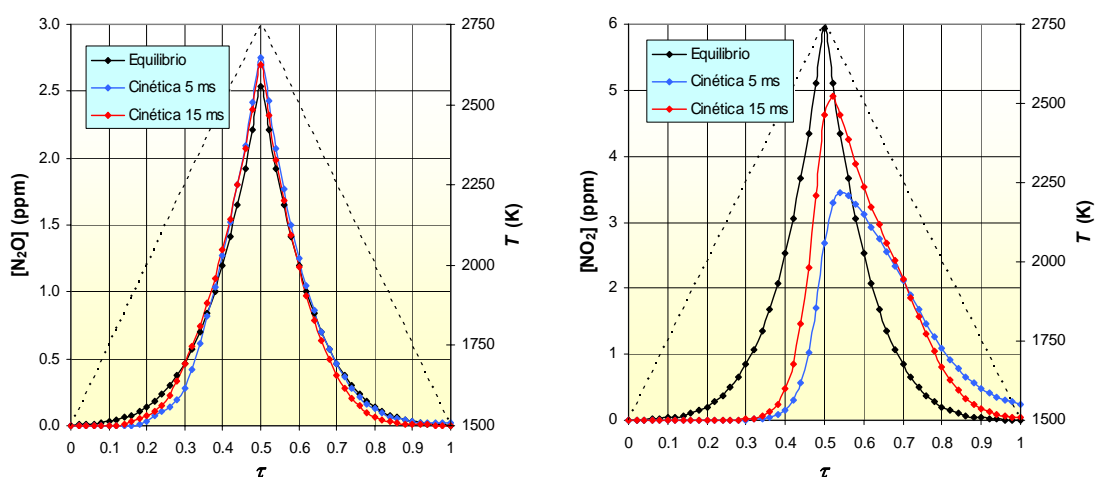


Figura 4.8. Concentraciones de N₂O y NO₂ en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms

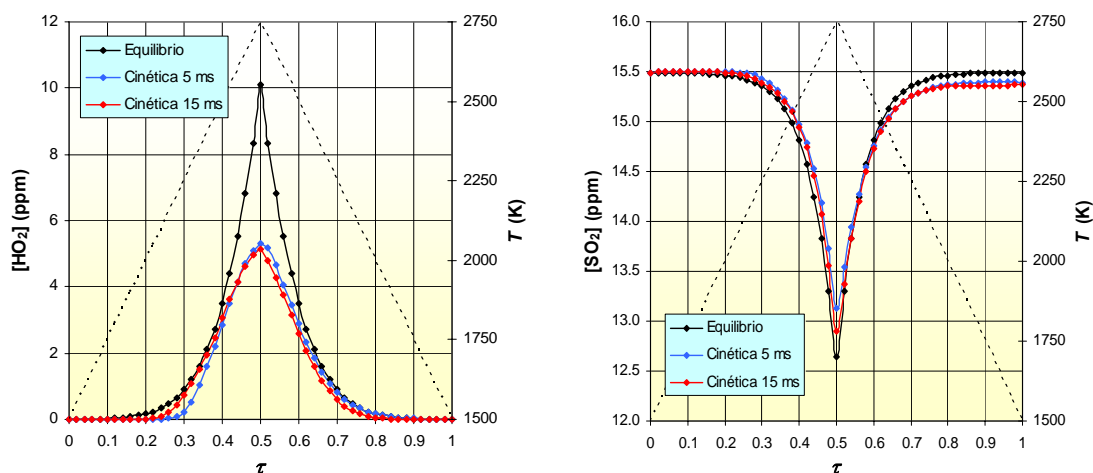


Figura 4.9. Concentraciones de HO_2 y SO_2 en equilibrio y cinética para $t = 5$ y 15 ms

Como se puede apreciar en las figuras anteriores, todas las especies presentan desviaciones muy pequeñas respecto del equilibrio al final del proceso excepto el NO , N_2 , CO_2 , H_2O , CO , H_2 y NO_2 . Además, se observa que a lo largo de la evolución las diferencias son pequeñas para la zona cercana a la temperatura pico (2750 K), salvo en el caso del NO , NO_2 y HO_2 . Se puede afirmar, por tanto, que los óxidos de nitrógeno, y en particular el NO , están cinéticamente controlados durante todo el proceso (en todo el rango de temperaturas), mientras que otro de los contaminantes gaseosos típicos de motores diesel como el CO lo está para temperaturas inferiores a 2000 K aproximadamente. Estos resultados son muy similares a los obtenidos por Way [44] para una mezcla estequiométrica isooctano/aire a alta presión (100 bar), y por Keck y Gillespie [45] para una mezcla estequiométrica isooctano/aire y una evolución de presión real de motor. En estos dos casos (NO y CO), al igual que ocurre con el H_2 , conforme disminuye la temperatura desde su valor pico la cinética empieza a tener importancia, aumentando las diferencias entre las concentraciones en equilibrio y las calculadas mediante la cinética química, y produciéndose incluso la congelación de determinados compuestos, como el CO entorno a los 1500 K, el H_2 alrededor de los 2100 K y de forma más notable el NO para temperaturas cercanas a 2200 K. Este proceso de congelación provoca que las cantidades de estos tres compuestos al final del ciclo sean superiores a cero, valor calculado bajo la hipótesis de equilibrio, y que afectan también ligeramente a las concentraciones de otros compuestos alejándolas de sus valores en equilibrio (CO_2 , H_2O y N_2 , respectivamente).

También se puede observar en las figuras anteriores que, aunque no existen demasiadas diferencias entre los valores de las concentraciones finales calculadas cinéticamente para un tiempo de 5 ms y para 15 ms, para tiempos elevados (procesos lentos) la concentración es más parecida durante todo el proceso a la calculada bajo la hipótesis de equilibrio. Un caso a destacar es la evolución cinética de NO , ya que para procesos rápidos (5 ms) apenas existe destrucción, aunque sí formación, por lo que la concentración final de este compuesto es muy parecida a su valor máximo. Sin embargo, al aumentar el tiempo de residencia la destrucción adquiere importancia. Para entender mejor este hecho, en la figura 4.10 se representan las concentraciones máximas y finales de NO , así como el porcentaje de destrucción para cinco tiempos totales del proceso distintos (5, 10, 15, 20 y 25 ms). Como se puede observar, mientras que la concentración máxima de NO tiende hacia un valor constante (concentración en equilibrio correspondiente a la máxima temperatura, representada en la figura 4.10 por

una línea roja discontinua) a medida que aumenta la duración del proceso, la destrucción aumenta casi linealmente, de modo que la concentración final de este compuesto comienza a disminuir para tiempos superiores a 10 ms aproximadamente.

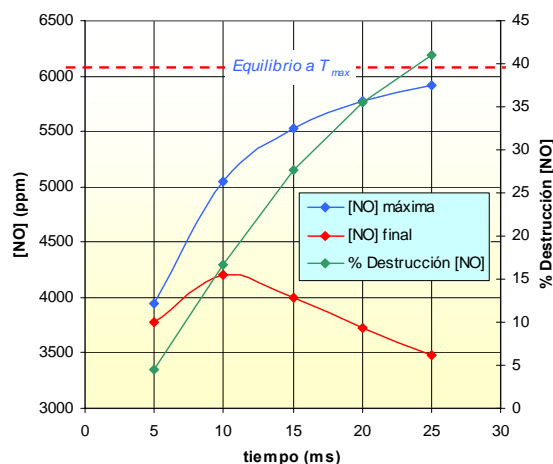


Figura 4.10. Concentración máxima y final de NO (ppm) y porcentaje de destrucción en función del tiempo

Para comparar el mecanismo cinético mostrado en la tabla 4.6 con otros mecanismos típicamente usados para calcular la evolución de NO durante el proceso de combustión, en la figura 4.11 se muestra la concentración instantánea de NO (ppm) en la cámara de combustión, calculada usando diferentes aproximaciones químicas: equilibrio químico (utilizando el modelo presentado en este capítulo), mecanismo extendido de Zeldovich, mecanismo extendido de Zeldovich considerando además la contribución del N_2O intermedio, y el mecanismo cinético considerado en este trabajo (tabla 4.6). La evolución de NO según el mecanismo extendido de Zeldovich y considerando las reacciones del N_2O ha sido calculada por el método propuesto por Lavoie y col. [29]. Debido a que estos autores utilizan en su trabajo unas constantes cinéticas distintas a las elegidas para el modelo cinético-químico presentado en esta tesis doctoral, se han sustituido los valores de k_f propuestos en el método de Lavoie por los mostrados en la tabla 4.6 para evitar cualquier incertidumbre relativa al valor de las constantes cinéticas. Los resultados han sido obtenidos considerando un proceso de calentamiento-enfriamiento igual al utilizado en las figuras 4.3 a 4.9, y una duración total del proceso de 5, 10 y 15 ms (figuras 4.11 a 4.13).

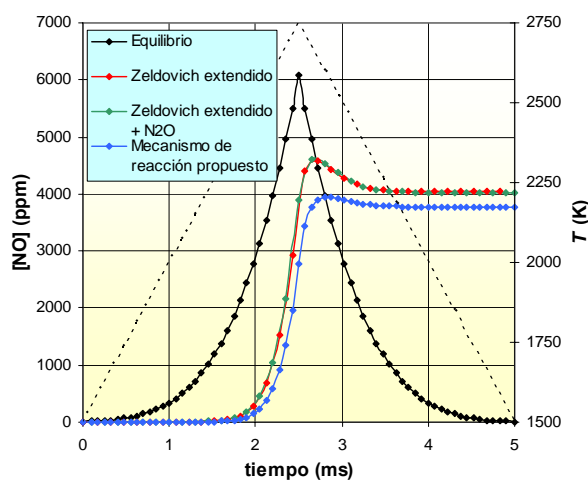


Figura 4.11. Concentración de NO (ppm) calculada usando diferentes aproximaciones químicas para $t = 5$ ms

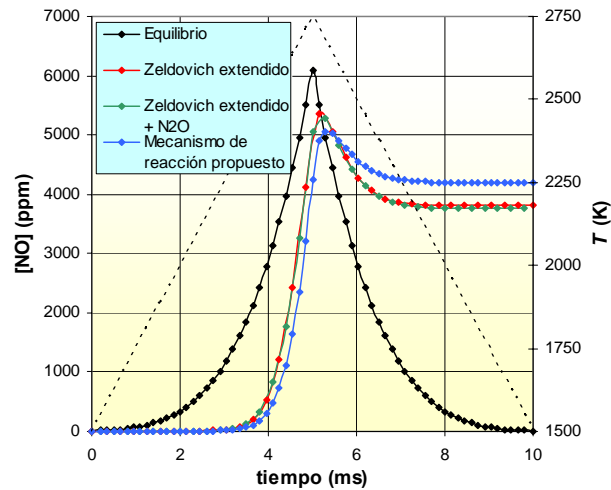


Figura 4.12. Concentración de NO (ppm) calculada usando diferentes aproximaciones químicas para $t = 10$ ms

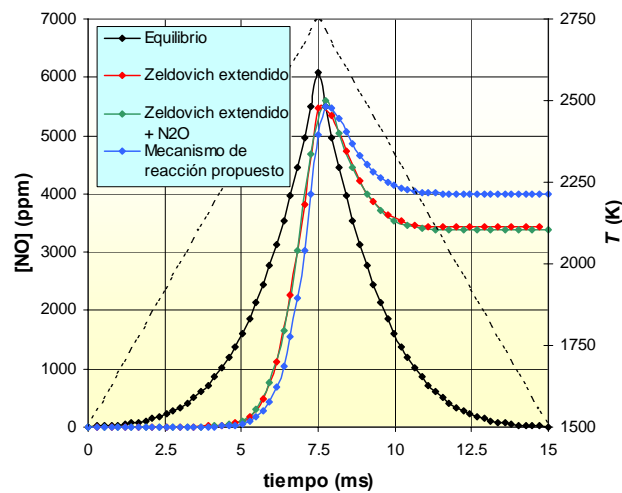


Figura 4.13. Concentración de NO (ppm) calculada usando diferentes aproximaciones químicas para $t = 15$ ms

Como se puede observar, las diferencias entre la evolución de NO calculada considerando el mecanismo cinético propuesto en este trabajo y las calculadas mediante el mecanismo extendido de Zeldovich son bastante apreciables, siendo estas diferencias más importantes a medida que aumenta la duración total del proceso. Esto refuerza la idea de que un mecanismo cinético detallado es necesario para modelar con precisión la evolución del NO en el interior de la cámara de combustión de un motor diesel. Por otro lado, para ninguno de los tiempos considerados se puede apreciar diferencias entre el mecanismo extendido de Zeldovich y el propuesto por Lavoie [29], lo que demuestra la poca importancia de las reacciones del N_2O en las condiciones consideradas.

En el siguiente apartado se presenta una serie de estudios paramétricos que tienen como objetivo analizar la influencia que diversas variables, tales como el tiempo de combustión, el tiempo total del proceso, la composición inicial de la mezcla, la composición del oxidante y el tipo de combustible, tienen sobre la formación y destrucción de NO_x y CO.

4.3.5. Estudio paramétrico

4.3.5.1. Efecto del tiempo de combustión

Es frecuente utilizar en los modelos de predicción de contaminantes la hipótesis que asume que la combustión se produce de forma instantánea y adiabática cuando la mezcla combustible/aire alcanza condiciones estequiométricas o ligeramente ricas, y suponer el equilibrio químico en dicho instante para estimar la composición de los productos [22][36]. Sin embargo, a pesar de las altas temperaturas locales alcanzadas en el interior de la cámara de combustión de un motor diesel que apoyan dicha hipótesis, es posible que el tiempo de residencia del gas a dichas temperaturas no sea suficiente para alcanzar los valores del equilibrio químico, de modo que la composición está determinada por la cinética de reacción correspondiente. Este hecho es incluso más notable en los modernos motores diesel de inyección directa, los cuales incluyen estrategias para reducir emisiones (alta presión de inyección e inyecciones múltiples) que provocan procesos de combustión muy rápidos debido a la mejora en los procesos de atomización y evaporación del combustible, así como en los procesos de mezcla con el aire.

Para comprobar lo explicado anteriormente, se ha realizado un estudio que demuestra la necesidad de considerar la cinética del proceso previo a la combustión completa, durante el cual el combustible se mezcla con el aire hasta alcanzar condiciones estequiométricas. Para ello se ha considerado como combustible el gasoil de referencia indicado en la tabla 4.1, y se ha supuesto, en coherencia con la metodología seguida en el capítulo 5, una evolución de composición (mezcla con el aire) de un paquete de combustible (dosado relativo local) como la representada en la figura 4.14 izquierda. Dicha evolución tiene su origen en el dosado relativo correspondiente a una combustión premezclada rica ($F_{rp} = 4$), tal y como propone el modelo conceptual de Dec [30], y finaliza en el dosado estequiométrico, valor entorno al cual suele ocurrir la combustión completa de un paquete de combustible en motores diesel. La evolución de temperatura de la figura 4.14 derecha se corresponde con los valores de las temperaturas adiabáticas de llama obtenidos para cada uno de los valores del dosado relativo local considerados (asumiendo una temperatura de reactivos y una presión constantes e iguales a, respectivamente, 900 K y 80 bar, valores típicos del final del proceso de compresión en motores diesel). Dicha evolución de temperatura también es coherente con la metodología empleada en el modelo de motor (capítulo 5) para simular el proceso de combustión.

Este estudio se ha realizado para diferentes duraciones del proceso ($t_{comb} = 0.5, 1, 3, 5, 10$ y 15 ms), que cubren sobradamente el rango de tiempos característicos de combustión en un motor diesel actual. Dicho proceso de calentamiento combinado con mezcla con aire trata de cubrir el periodo de liberación de calor de una porción de combustible desde que comienza su descomposición química, y por tanto puede identificarse como el “proceso de combustión” de dicha porción de combustible. En la figura 4.15 se muestra la evolución tanto de la concentración instantánea de NO como la del CO obtenidas considerando los valores de t_{comb} anteriormente indicados, así como el valor de la concentración de estas especies resultante de asumir el equilibrio químico entre los productos de un proceso de combustión estequiométrico a la temperatura adiabática de llama correspondiente (representada en la figura 4.15 mediante círculos rojos en cada valor de t_{comb}).

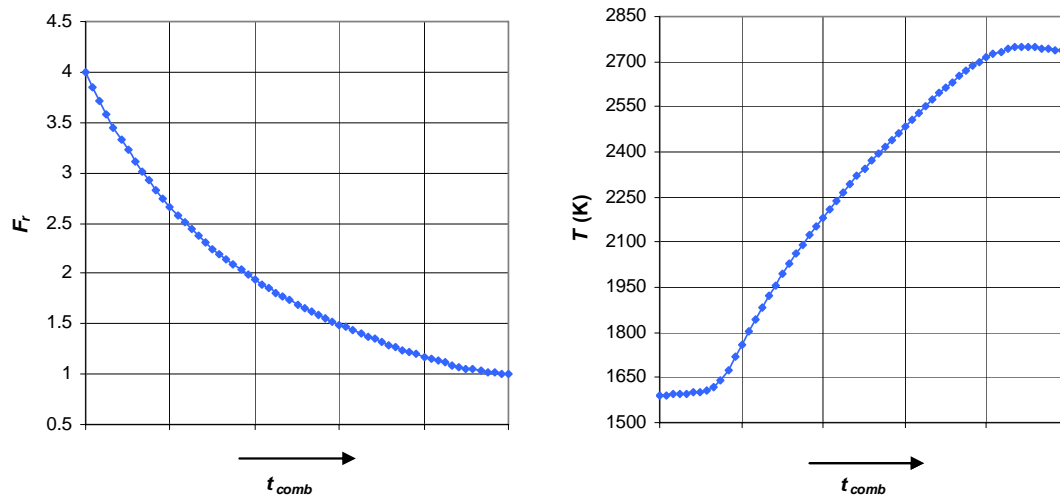


Figura 4.14. Evolución del dosado relativo local (izq.) y de la temperatura (der.) en función del tiempo de combustión

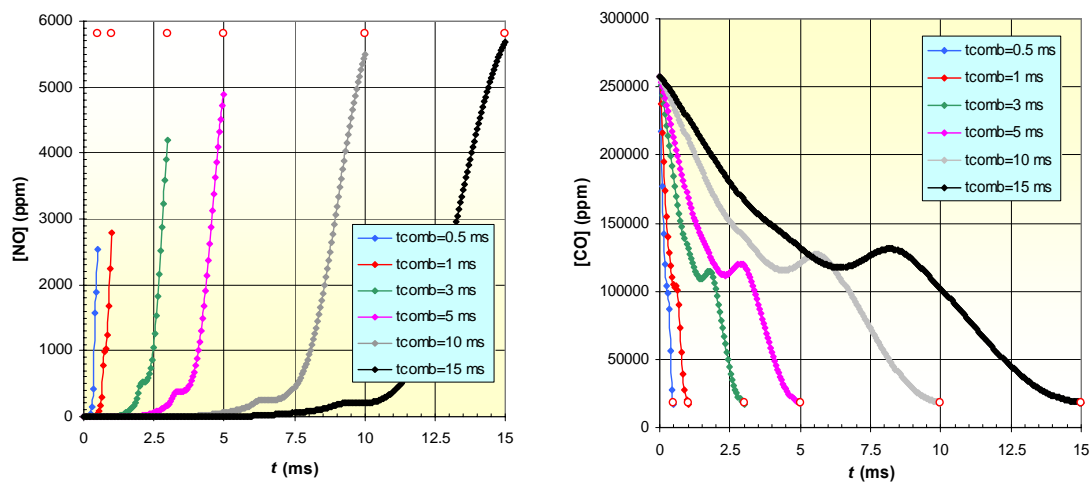


Figura 4.15. Evolución de la concentración de NO y CO (ppm) para diferentes valores de t_{comb}

En cuanto al NO, tal y como se puede apreciar en la figura anterior, cuanto más lento es el proceso de mezcla del combustible con el aire, es decir, cuanto más tiempo necesita la mezcla para alcanzar condiciones estequiométricas, mayores valores de concentración de NO se obtienen. Esto es debido a que aumenta el tiempo de residencia del gas a altas temperaturas, aumentando por tanto la formación de NO por el mecanismo térmico. Sin embargo, ninguno de los tiempos de combustión estudiados es suficiente como para que se alcance la concentración en equilibrio (excepto el caso correspondiente a $t_{comb} = 15$ ms), lo que remarca la importancia de la cinética química durante el proceso estudiado, sobre todo considerando que el tiempo de residencia del gas quemado en la zona de la llama en motores diesel está comprendido entre 1 y 5 ms [46]. Sin embargo, para el caso del CO, se observa que el tiempo de combustión apenas influye en la concentración final de dicha especie, y además que dicha concentración es prácticamente igual a la que se obtiene asumiendo el equilibrio. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por otros autores [44], que afirman que la cinética del sistema C-H-O es mucho más rápida que la correspondiente a la formación de NO, y que, especialmente a altas temperaturas y presiones, las diferencias entre las concentraciones correspondientes al equilibrio y las obtenidas cinéticamente son mínimas.

4.3.5.2. Efecto de la duración total del proceso de combustión-dilución

Como se ha observado en el apartado anterior, en las condiciones de funcionamiento de un motor diesel no existe suficiente tiempo como para alcanzar los valores de equilibrio de especies como el NO en el instante de la combustión completa de un paquete de combustible. Sin embargo, y tal y como se explicó con anterioridad, Zeldovich [47] ya demostró que las velocidades de formación de NO térmico eran mucho menores que las del proceso de combustión, y que por tanto la mayor parte del NO emitido en el escape de un motor diesel se forma una vez finalizado dicho proceso, es decir, en los gases de post-combustión y no en el seno de la llama. Por esta razón se ha realizado el estudio presentado en este apartado, consistente en analizar el comportamiento cinético del NO no sólo durante el proceso de combustión (apartado anterior), sino también a lo largo del posterior proceso de dilución y enfriamiento del gas quemado con el aire en exceso.

Para realizar este estudio se han tenido en cuenta cuatro tiempos de combustión ($t_{comb} = 0.5, 1.5, 3$ y 5 ms) y cuatro tiempos de dilución ($t_{dil} = 1, 3, 5$ y 10 ms) diferentes. El combustible utilizado es el mismo gasoil de referencia que en el apartado anterior, y se ha considerado una evolución del dosado relativo local representativa del proceso de mezcla del aire con el combustible en motores diesel, tanto previa como posterior a la combustión estequiométrica, tal y como se muestra en la parte izquierda de la figura 4.16. La evolución de temperaturas (figura 4.16 derecha) coincide con las temperaturas adiabáticas de llama correspondientes a cada dosado relativo local durante el proceso de combustión (desde $F_r = 4$ hasta $F_r = 1$), mientras que a partir de dicho momento se ha considerado un descenso lineal hasta la temperatura inicial (correspondiente a $F_r = 4$). La presión se ha mantenido constante en un valor de 80 bar. Los resultados de la evolución de la concentración de NO (ppm) en función del dosado relativo local (F_r) se muestran en la figura 4.17 para los cuatro valores de tiempo de dilución (t_{dil}) considerados, mientras que los correspondientes al NO₂ se muestran en la figura 4.18. La curva identificada como “Eq ($F_r=1$) + Cinética” corresponde a la evolución sufrida por una mezcla de gases resultante de un proceso de combustión estequiométrico en equilibrio a la temperatura adiabática de llama correspondiente a $F_r = 1$, estando dichos productos sometidos posteriormente al proceso de enfriamiento, el cual, como en los casos anteriores, sí está controlado por el mecanismo cinético de reacción propuesto.

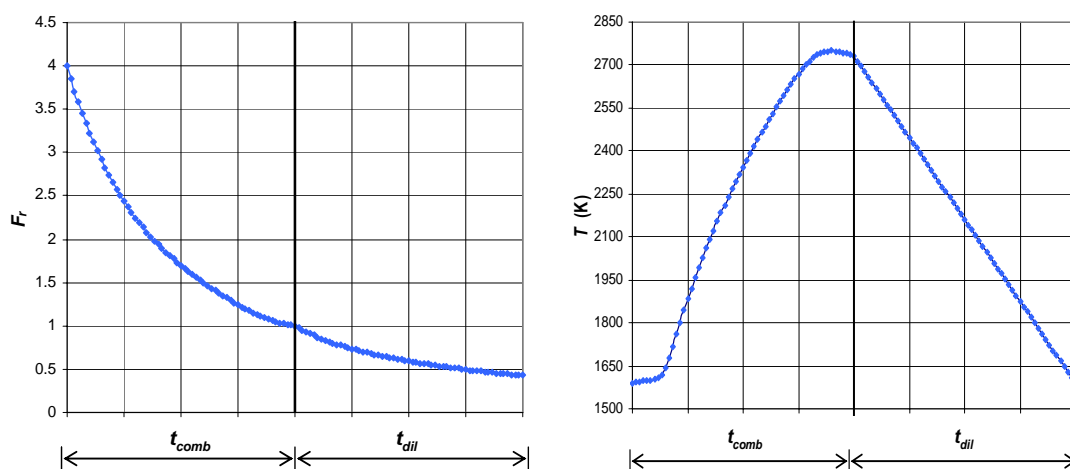


Figura 4.16. Evolución del dosado relativo local (izq.) y de la temperatura (der.) en función de los tiempos de combustión y de dilución

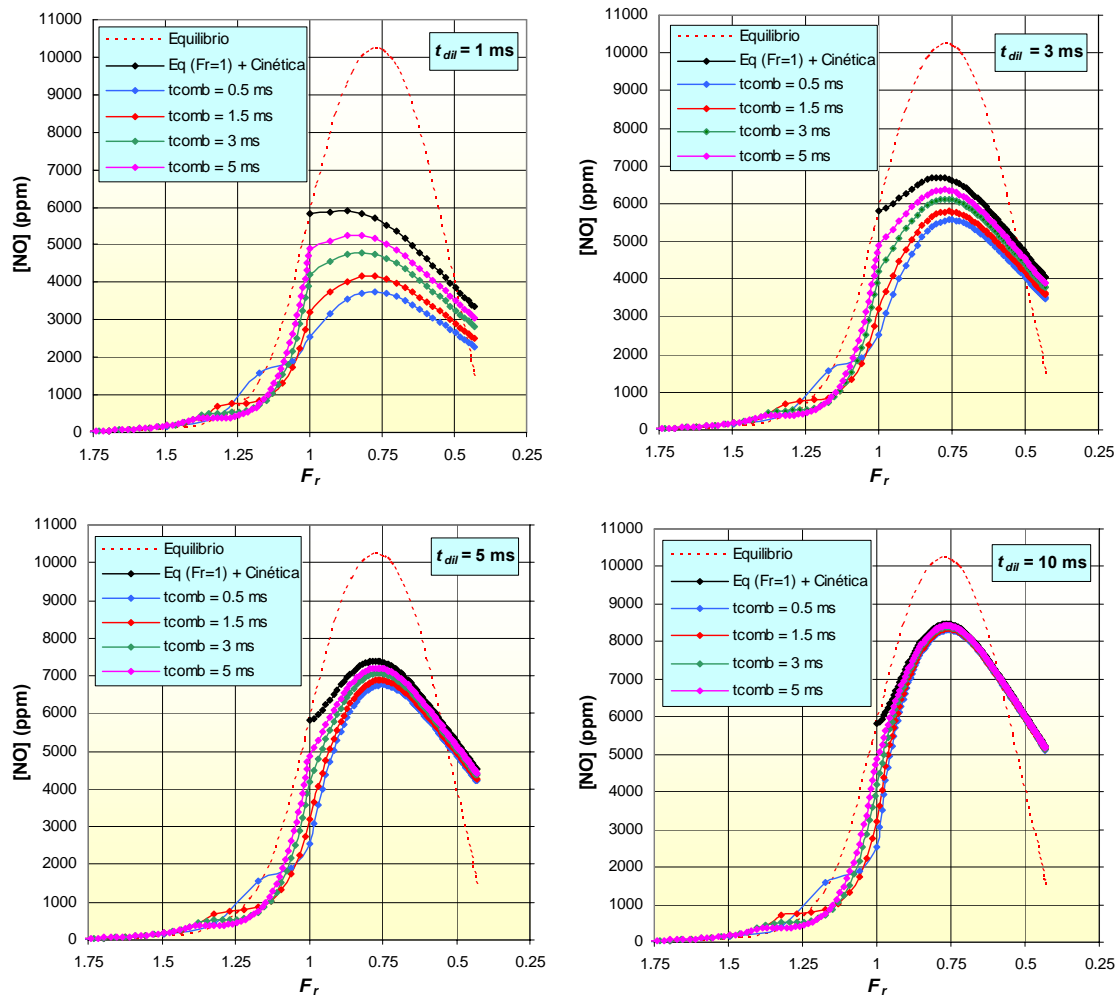


Figura 4.17. Evolución de la concentración de NO (ppm) para diversos valores de t_{comb} y t_{dil} en función del dosado relativo local

Se puede deducir de las gráficas de la figura 4.17 que para procesos de dilución lentos ($t_{dil} > 5$ ms), el tiempo de combustión (t_{comb}) apenas influye en la concentración final de NO, y que dicha concentración es muy similar a la obtenida partiendo de la composición correspondiente al equilibrio en condiciones estequiométricas ($F_r = 1$), por lo que la asunción de esta hipótesis sería válida para procesos relativamente lentos. Sin embargo, para procesos de dilución rápidos ($t_{dil} < 5$ ms) se observan importantes diferencias entre los valores de concentración de NO obtenidos considerando un proceso de mezcla y calentamiento previos a la combustión estequiométrica y el valor obtenido partiendo de la composición en equilibrio, aumentando dichas diferencias conforme disminuyen los tiempos de combustión (t_{comb}) y de dilución (t_{dil}). Por tanto, en procesos de combustión rápidos, como el que tiene lugar en la cámara de combustión de un motor diesel actual, la hipótesis de asumir que los productos resultantes de la combustión local estequiométrica de una porción de combustible son los correspondientes a una situación de equilibrio probablemente sobreestima el valor de la concentración de NO emitido por el motor, estando dichos resultados afectados no sólo por el tiempo de combustión sino también por el posterior enfriamiento del gas quemado al diluirse con el aire en exceso. En la figura 4.17 también puede observarse que a medida que el proceso total se produce de forma más lenta, la concentración máxima de NO se acerca a su valor máximo en equilibrio, como consecuencia de la mayor formación de este compuesto, mientras que la concentración de NO final se aleja

del valor final en equilibrio, demostrando la importancia de la congelación de las reacciones de NO durante el proceso de enfriamiento. El mismo efecto puede observarse en la evolución de la concentración de NO_2 , mostrada en la figura 4.18.

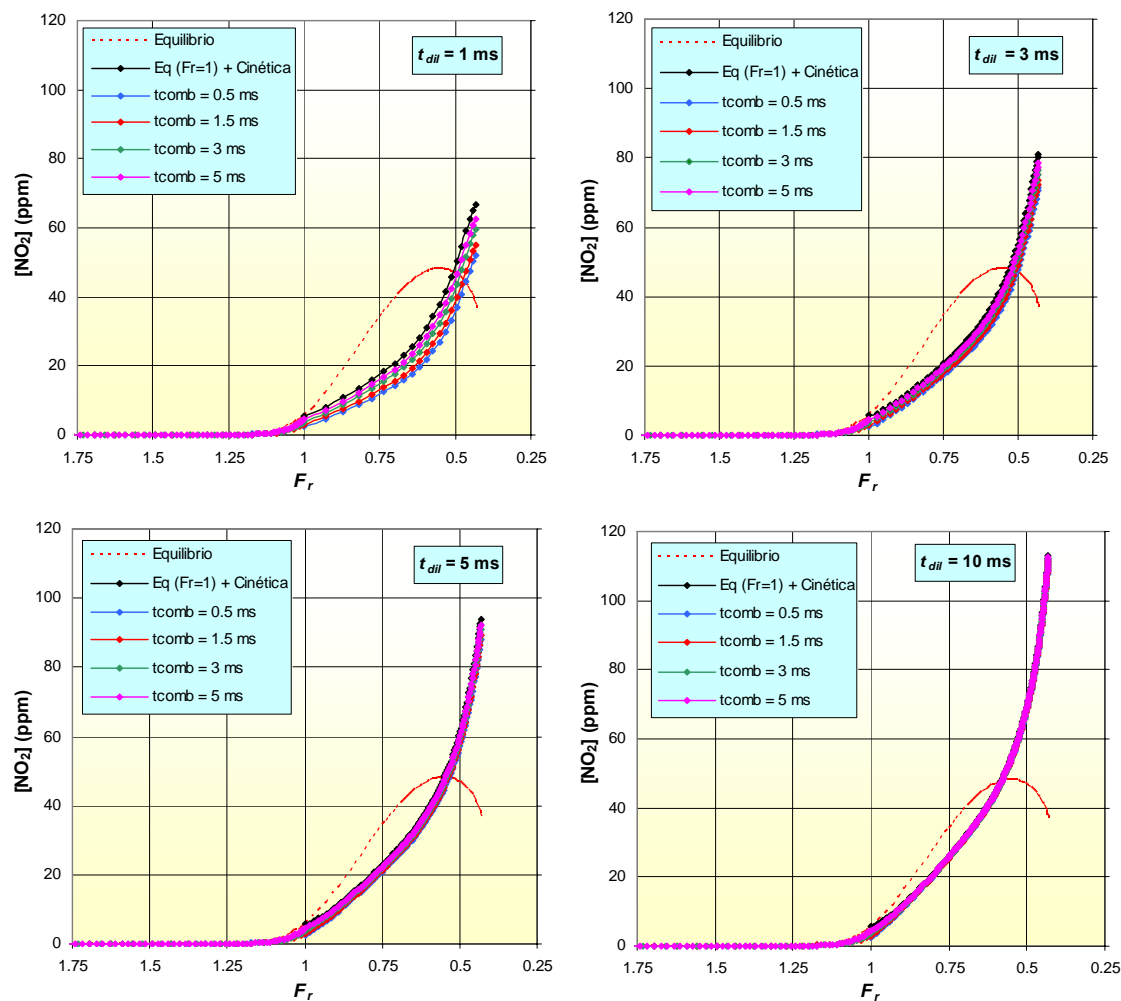


Figura 4.18. Evolución de la concentración de NO_2 (ppm) para diversos valores de t_{comb} y t_{dil} en función del dosado relativo local

Con el fin de analizar los resultados de destrucción de NO mostrados en el apartado 4.3.4 para diferentes tiempos totales de un problema cinético “puro” (en el cual la combustión estequiométrica de un paquete de combustible tiene lugar de forma instantánea al inicio del proceso, siendo por tanto los cambios en la composición debidos únicamente a variaciones en la temperatura), en la figura 4.19 se muestra la cantidad de NO (kmol) para los tiempos de combustión y dilución empleados en este estudio. Como se puede observar en dicha figura, y en condiciones más cercanas a las existentes en la cámara de combustión de un motor diesel (mezcla combustible/aire secuencial), los fenómenos de destrucción de NO comentados en el apartado 4.3.4 están compensados por la mayor formación de esta especie debida al englobamiento de aire a temperaturas elevadas, por lo que el balance formación/destrucción de NO instantáneo está desplazado hacia una mayor formación, si bien al final del proceso la concentración de esta especie permanece constante como consecuencia de la congelación de las reacciones tanto de formación como de destrucción. Por tanto, la disminución volumétrica mostrada en la figura 4.17 se debe únicamente a la dilución del gas quemado con el aire en exceso.

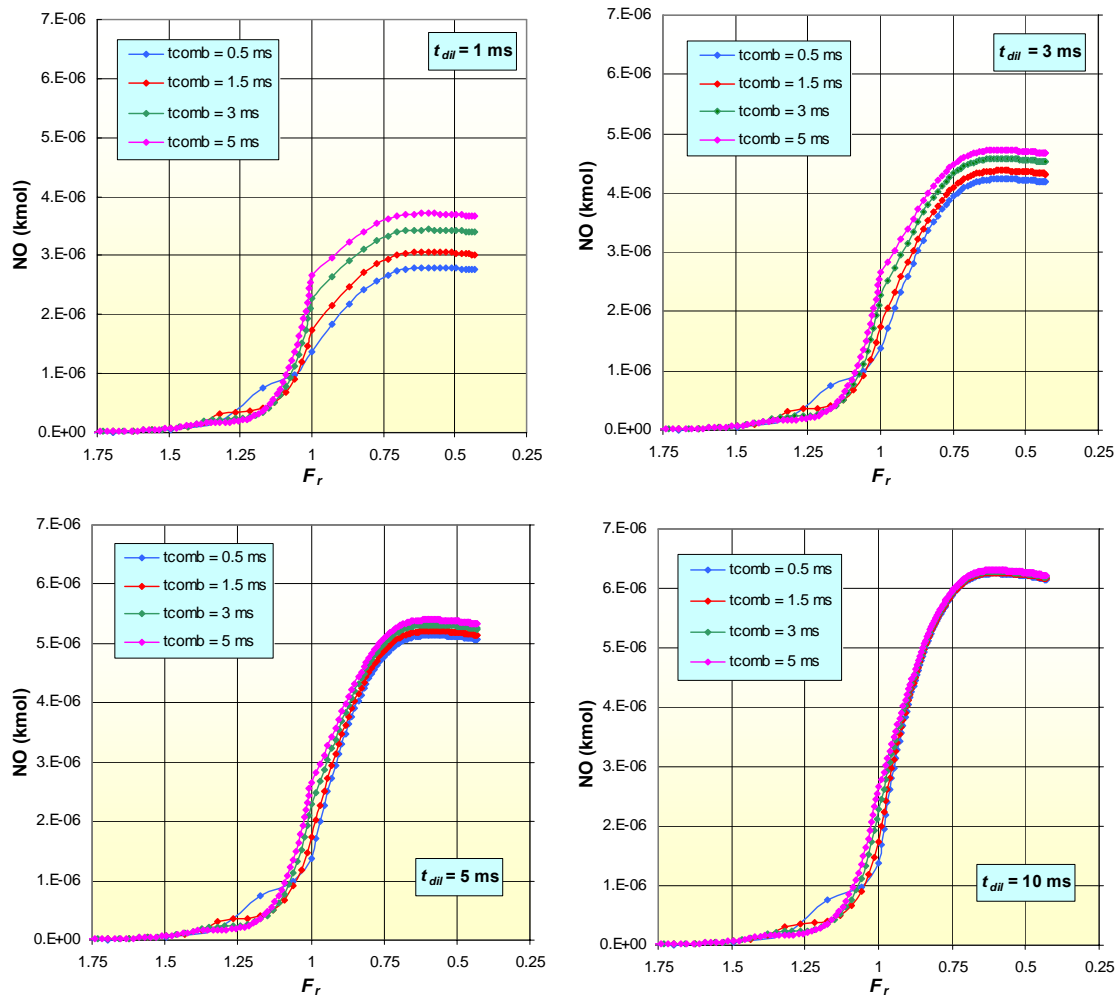


Figura 4.19. Evolución de la cantidad de NO (kmol) para diversos valores de t_{comb} y t_{dil} en función del dosado relativo local

Finalmente, en la figura 4.20 se muestra la evolución de la concentración de CO para diferentes tiempos de combustión y de dilución. En estos gráficos sólo se muestran las evoluciones de CO durante el proceso de enfriamiento, para poder analizar con mayor detalle (escala más pequeña) el valor final de la concentración de dicha especie. Como se puede observar, no existen diferencias apreciables entre las evoluciones de la concentración de CO con el tiempo de dilución. Este hecho difiere de lo representado en la figura 4.5, en la que se puede observar que la concentración cinética de CO se congela al final del proceso de enfriamiento, resultando, por tanto, una concentración final superior a la de equilibrio. La diferencia fundamental es que, en este estudio, el aire se mezcla progresivamente con el combustible y con los productos de la combustión, con el fin de simular lo que realmente ocurre durante el proceso de combustión de un motor diesel, mientras que en el ejercicio realizado en la figura 4.5 el dosado local se mantenía constante en su valor estequiométrico. El hecho de que se introduzca aire continuamente a elevadas temperaturas produce la disociación del oxígeno molecular formando radicales O y OH, que contribuyen a la oxidación de CO a CO_2 , no apareciendo el primero de ellos en el escape en las condiciones estudiadas. En este caso, al contrario que en el caso de los NO_x , la evolución calculada a partir del equilibrio químico sí reproduce de forma precisa lo ocurrido teniendo en cuenta la cinética.

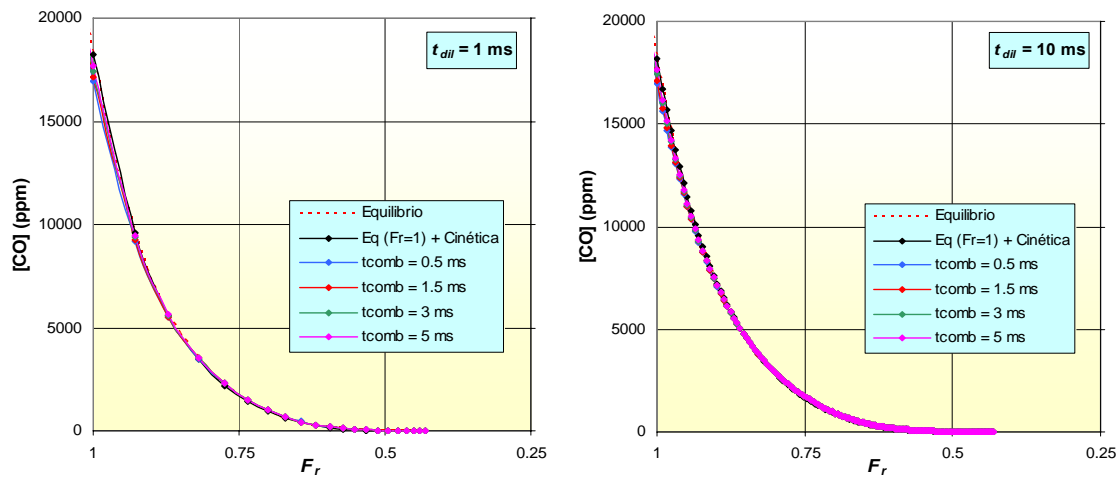


Figura 4.20. Evolución de la concentración de CO (ppm) para diversos valores de t_{comb} y t_{dil} en función del dosado relativo local

4.3.5.3. Efecto del dosado relativo de premezcla

En este apartado se estudia el posible efecto que tiene la composición inicial sobre la concentración instantánea de NO, NO₂ y CO, ya que la composición de un paquete de combustible que sufre una combustión premezclada rica varía en función del dosado relativo al que ocurre dicha combustión (F_{rp}), cuyo valor está en torno a 4 (modelo conceptual de Dec [30]). Para realizar este estudio, se ha utilizado como combustible el mismo gasoil de referencia que en apartados anteriores, presión constante igual a 80 bar, y una evolución de temperatura y dosado relativo como las mostradas en la figura 4.16. En cuanto al tiempo total del proceso, se han elegido dos valores de t_{dil} (1.5 ms y 3 ms), y para cada uno de ellos se ha variado t_{comb} en función del valor de F_{rp} considerado. Los resultados de concentración de CO, NO y NO₂ (ppm) en función del tiempo, así como las evoluciones de temperatura para los diversos dosados relativos de combustión premezclada utilizados ($F_{rp} = 5, 4.5, 4, 3.5$ y 3) se muestran en las figuras 4.21, 4.22 y 4.23. Puesto que se ha supuesto para todos los casos una misma velocidad de mezcla con el aire (idéntica evolución de F_r), los estudios con $F_{rp} = 5$ y 4.5 requieren un mayor tiempo de combustión (t_{comb}) que el estudio de referencia ($F_{rp} = 4$ y $t_{comb} = 1.5$) para alcanzar las condiciones estequiométricas, ya que necesitan englobar una mayor cantidad de aire.

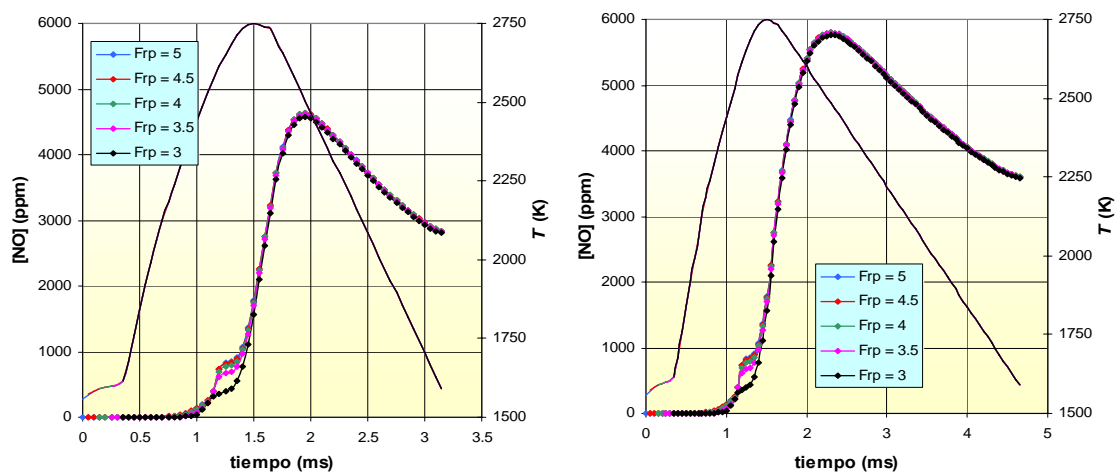


Figura 4.21. Evolución de la concentración de NO (ppm) en función del dosado relativo de premezcla para $t_{dil} = 1.5$ ms (izq.) y 3 ms (der.)

Como se puede observar en la figura 4.21, no se aprecia ninguna diferencia en la concentración final de NO para los diversos F_{rp} considerados.

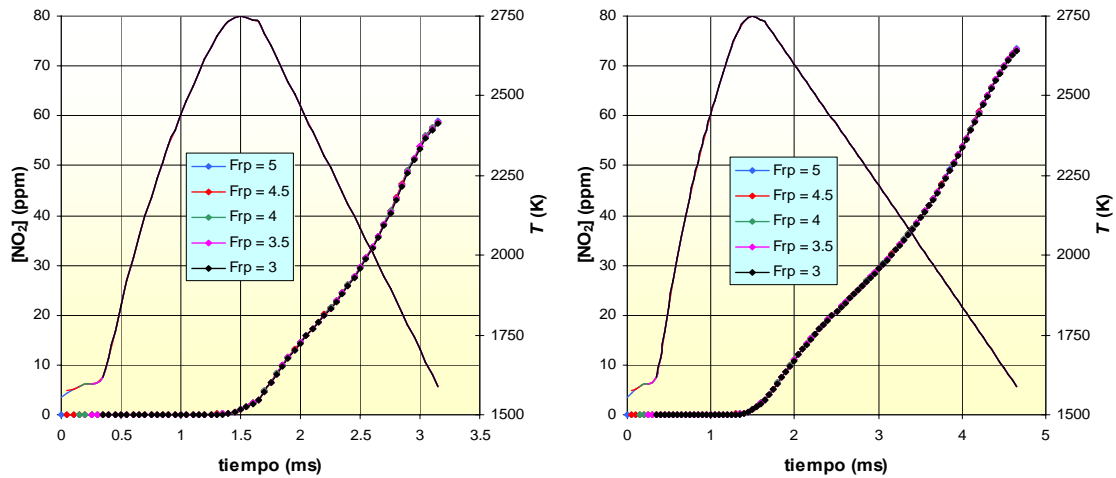


Figura 4.22. Evolución de la concentración de NO_2 (ppm) en función del dosado relativo de premezcla para $t_{dil} = 1.5$ ms (izq.) y 3 ms (der.)

La figura 4.22 muestra que la formación de NO_2 comienza una vez finalizado el proceso de combustión. Por tanto, es lógico que los resultados de concentración final de este compuesto, tanto para el estudio con $t_{dil} = 1.5$ ms como para el de $t_{dil} = 3$ ms, sean iguales para todos los valores de F_{rp} , puesto que el tiempo de dilución se mantiene constante en todos los casos y la concentración de NO es prácticamente la misma (el NO_2 se forma a partir de la oxidación de NO, por lo que es de esperar que cuanto mayor sea la concentración de NO mayor será también la de NO_2). Para el caso del CO (figura 4.23) se observa que las concentraciones de dicho compuesto para los distintos F_{rp} tienden a igualarse antes de que termine el proceso de combustión, resultando en una concentración final de este compuesto idéntica y prácticamente despreciable.

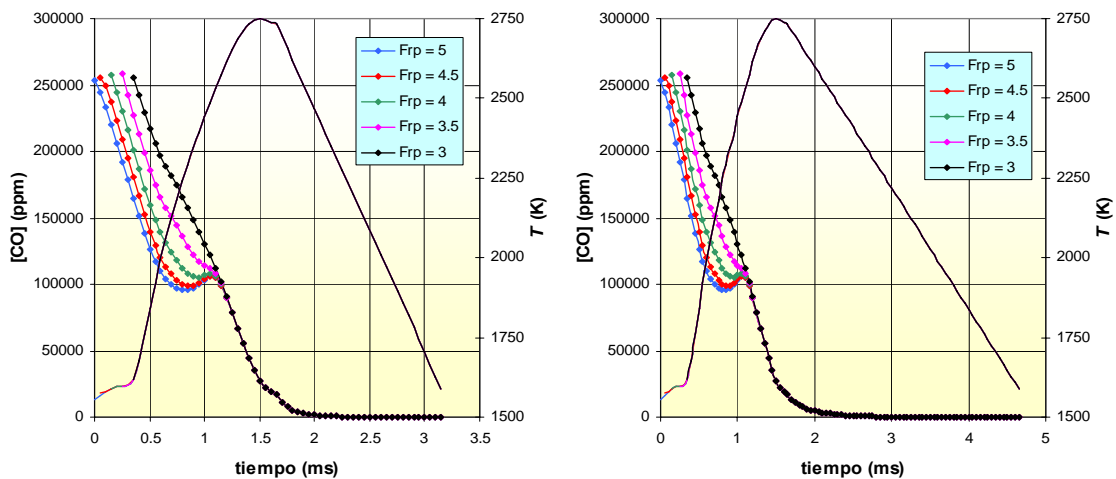


Figura 4.23. Evolución de la concentración de CO (ppm) en función del dosado relativo de premezcla para $t_{dil} = 1.5$ ms (izq.) y 3 ms (der.)

Se puede deducir de las figuras anteriores que el valor de dosado relativo de combustión premezclada, F_{rp} , no influye significativamente en la composición final de la mezcla, por lo que en el modelo de emisiones adaptado a condiciones de motor se ha optado por considerar un valor de F_{rp} igual a 4.

4.3.5.4. Efecto del EGR

Una de las técnicas más utilizadas en los motores diesel actuales para la reducción de óxidos de nitrógeno es la recirculación de gases de escape (EGR), debido al hecho de que al aumentar la cantidad de inertes en la cámara se reducen las temperaturas máximas de combustión, reduciendo así la cantidad de NO formado por el mecanismo térmico. Para analizar la influencia del EGR, se ha realizado un estudio cinético en el que se ha utilizado como combustible el mismo gasoil de referencia que en los apartados anteriores, y como oxidante una mezcla de aire puro y gases quemados en una proporción determinada por el valor de EGR. La presión se ha mantenido constante en un valor de 80 bar, y las evoluciones de temperatura y dosado relativo local se muestran en la figura 4.16. Se han considerado dos tiempos totales del proceso, 3 ms ($t_{comb} = 1.5$ ms y $t_{dil} = 1.5$ ms) y 4.5 ms ($t_{comb} = 1.5$ ms y $t_{dil} = 3$ ms). Las evoluciones de temperatura y de concentración de NO, NO₂, N₂O (dada la importancia ya comentada que puede tener este último compuesto cuando se emplean elevadas tasas de EGR en motores diesel) y CO frente al tiempo para los diversos valores de EGR se muestran en las figura 4.24, 4.25, 4.26 y 4.27, respectivamente, donde la temperatura pico disminuye al aumentar la cantidad de EGR por las razones explicadas anteriormente.

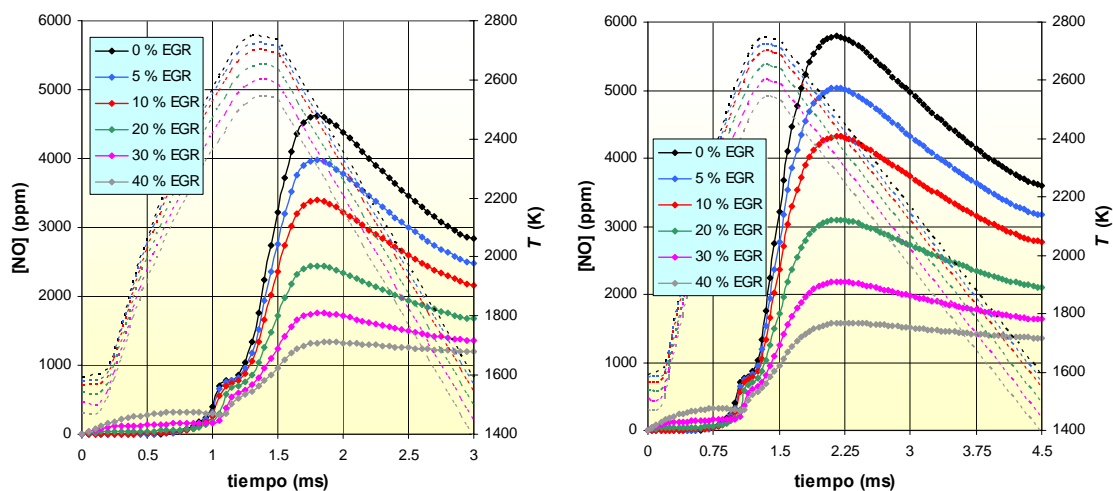


Figura 4.24. Evolución de la concentración de NO (ppm) para diversos valores de EGR y para $t = 3$ ms (izq.) y 4.5 ms (der.)

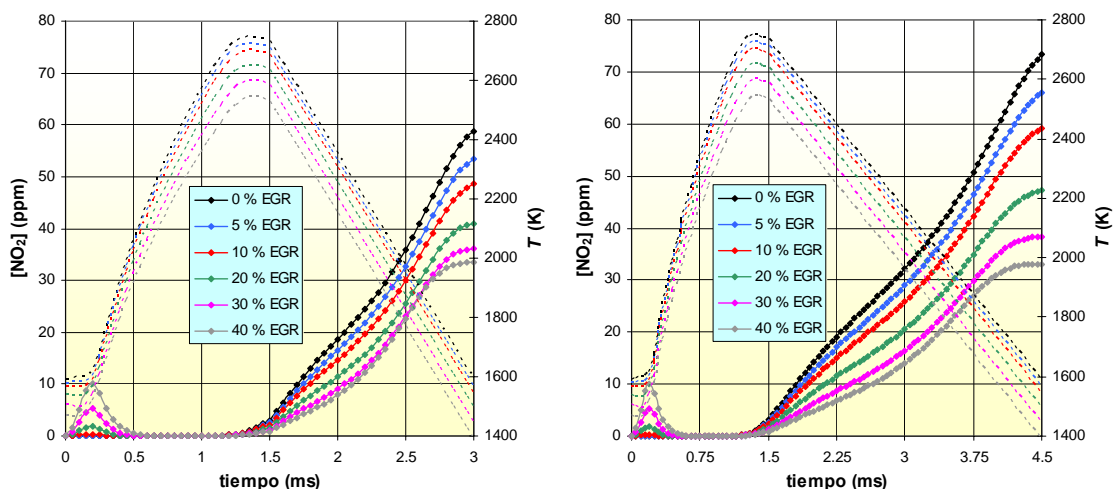


Figura 4.25. Evolución de la concentración de NO₂ (ppm) para diversos valores de EGR y para $t = 3$ ms (izq.) y 4.5 ms (der.)

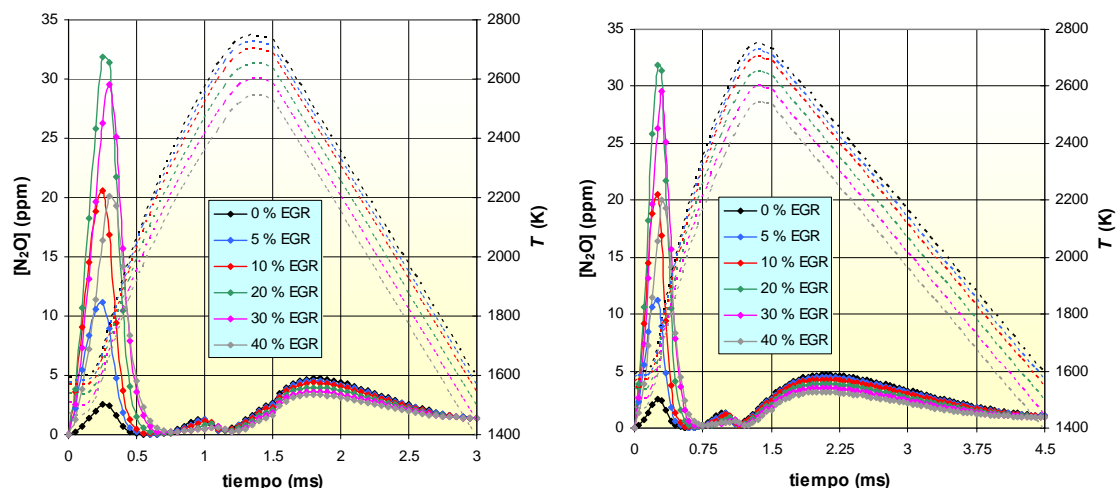


Figura 4.26. Evolución de la concentración de N_2O (ppm) para diversos valores de EGR y para $t = 3$ ms (izq.) y 4.5 ms (der.)

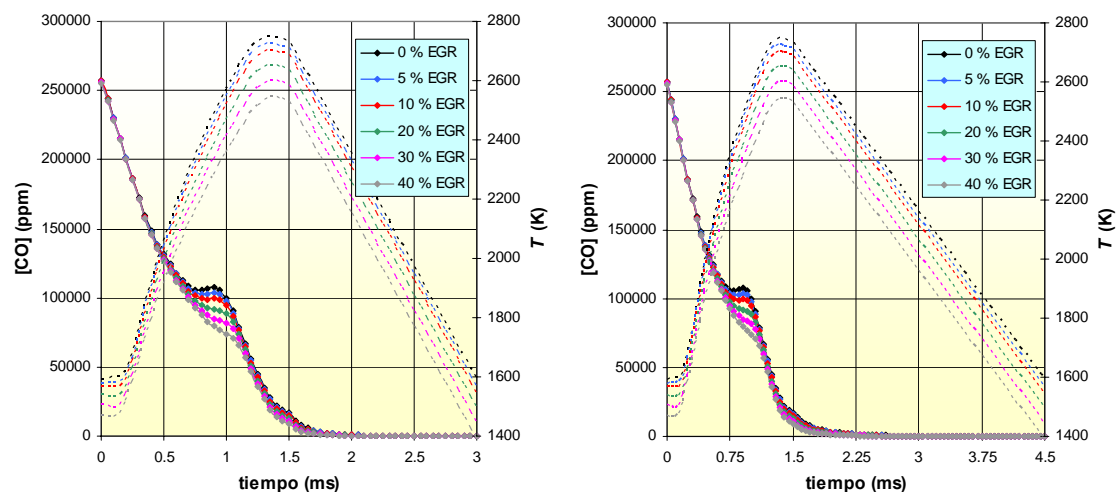


Figura 4.27. Evolución de la concentración de CO (ppm) para diversos valores de EGR y para $t = 3$ ms (izq.) y 4.5 ms (der.)

Como se puede observar, independientemente del tiempo total del proceso, al aumentar el porcentaje de EGR disminuye tanto la cantidad de NO como la de NO_2 formados. En lo referente a la formación de N_2O , la figura 4.26 muestra que dicha formación puede llegar a ser relativamente importante a bajas temperaturas y cuando se emplean elevadas tasas de EGR (primeros instantes del proceso de combustión), mientras que a altas temperaturas se oxida prácticamente la totalidad del N_2O formado. En cuanto al CO, las tendencias son las mismas que en los apartados anteriores, en las que se observa que la concentración final de este compuesto es prácticamente nula, independientemente de las condiciones estudiadas.

4.3.5.5. Efecto del tipo de combustible

En el estudio cinético realizado en los apartados anteriores se ha utilizado como combustible un gasoil de referencia cuya composición es la típica de los gasóleos vendidos para su uso en automoción. Sin embargo, el auge de los nuevos combustibles de origen vegetal (o animal), como el biodiesel (obtenido mediante transesterificación de los aceites procedentes de una determinada materia prima, como el girasol, colza, soja, etc.) o el etanol (cuya mezcla con gasoil se denomina e-diesel) para su aplicación

en motores diesel, requiere el estudio experimental y teórico del comportamiento de dichos combustibles en diferentes condiciones de motor. Por esta razón, en este apartado se estudia el efecto que el tipo de combustible tiene sobre la formación de NO_x y CO en un motor diesel. Para ello se han utilizado cinco combustibles de diferentes características, como son un gasoil de referencia típico de gasolineras, metiléster de aceites usados, metiléster y etiléster de aceite de girasol, y una mezcla de etanol y diesel, E10 (10% de etanol y 90% de gasoil, en volumen), sometidos a unas evoluciones de temperatura y de dosado relativo local como las mostradas en la figura 4.16. Para tener en cuenta la menor liberación de calor que se produce en la combustión de los combustibles alternativos, se ha calculado la cantidad de dichos combustibles necesaria para proporcionar unas prestaciones en motor (régimen y par) iguales a las del gasoil. Para ello, se ha calculado el poder calorífico inferior (PCI (MJ/kg)) de cada combustible empleado, según la metodología explicada en el apartado 4.2.4.2 de este capítulo, mostrándose los valores en la tabla 4.7. Asimismo se ha calculado la evolución de dosado relativo local para cada combustible (figura 4.28 derecha). Como se puede observar, el valor final de dichas evoluciones es prácticamente el mismo, debido a que el efecto de menor cantidad de aire necesaria para la combustión de los combustibles alternativos (menor valor de $1/F_e$ causado por el mayor contenido en oxígeno) se compensa con la necesidad de introducir mayor cantidad de estos combustibles como consecuencia de su menor poder calorífico. Sin embargo, se aprecia en dicha figura que el tiempo requerido para alcanzar las condiciones estequiométricas (y por tanto la distancia de la llama difusiva al inyector, figura 4.28 izq.) para los biocombustibles es menor (como consecuencia del aumento de F_e), provocando una disminución del tiempo total del proceso.

Tabla 4.7. Poder calorífico inferior, masa requerida e inversa del dosado estequiométrico de diferentes combustibles

Combustible	PCI (MJ/kg)	Masa necesaria (g)	$1/F_e$
Gasoil	40.30168	1	14.577
Metiléster girasol	34.84266	1.1567	12.507
Metiléster aceites usados	34.82152	1.1574	12.530
Etiléster girasol	35.09822	1.1483	12.611
E-Diesel E10	38.81486	1.0383	14.046

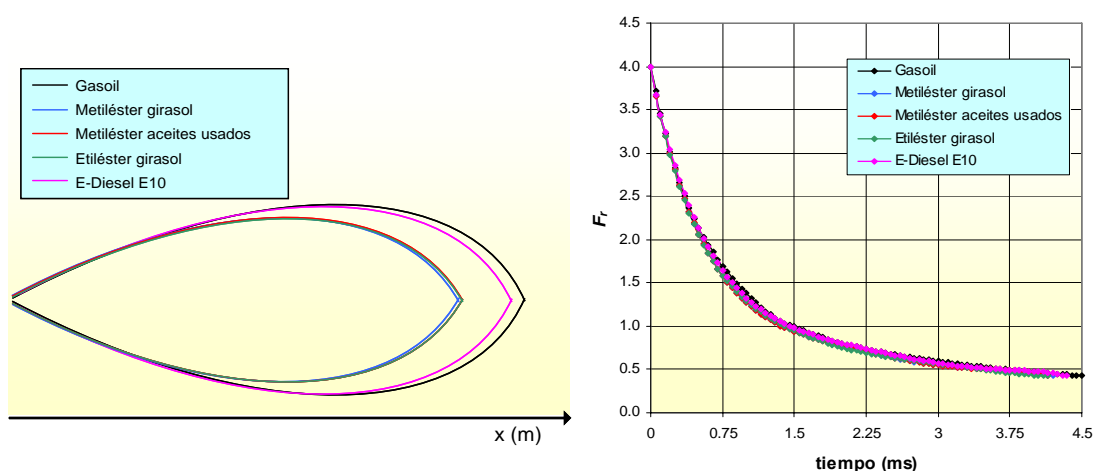


Figura 4.28. Distancia de la llama difusiva estequiométrica al inyector (izq.) y evolución del dosado relativo local (der.) para diferentes combustibles

Los resultados obtenidos de concentración de NO y NO₂ se muestran en la figura 4.29, para un tiempo total de 4.5 ms ($t_{comb} = 1.5$ ms y $t_{dil} = 3$ ms) para el caso del gasoil, siendo dicho tiempo menor para el caso del resto de combustibles por la razón anteriormente mencionada.

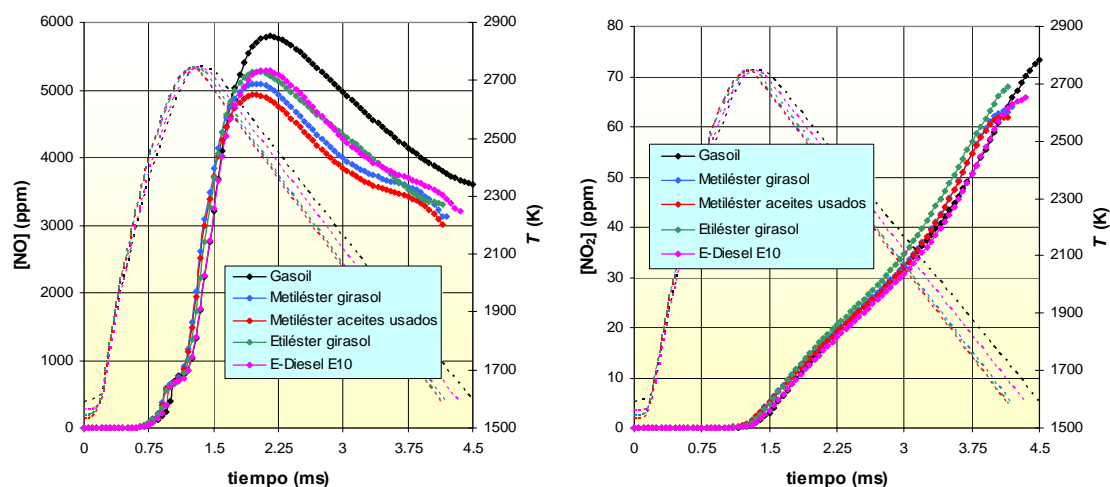


Figura 4.29. Evolución de la concentración de NO y NO₂ (ppm) para diferentes combustibles

Como se puede observar en la figura 4.29, las emisiones de NO_x correspondientes a los biocombustibles son significativamente menores que las del gasoil, debido a las menores temperaturas pico alcanzadas por estos combustibles (figura 4.30 izquierda) y a los menores tiempos de residencia a altas temperaturas (proceso global más rápido). Con estos resultados se puede afirmar que, debido exclusivamente a su composición, el uso de biocombustibles en motores diesel debería disminuir la emisión de NO_x. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos en numerosos trabajos [48][49][50][51] no muestran esta tendencia, sino que, de forma general, se observan ligeros incrementos en la emisión de este compuesto. Esta diferencia de tendencias puede ser debida, en primer lugar, a que el estudio teórico presentado en este apartado se ha realizado con una temperatura de reactivos constante, mientras que en un motor real alimentado con biocombustibles, dicha temperatura de reactivos en el momento de la combustión es mayor debido a la mayor cercanía al punto muerto superior (adelanto en la combustión), causando temperaturas pico locales más altas y, por tanto, mayor formación de NO. En segundo lugar, como el proceso de inyección está controlado por la unidad de control del motor (ECU, *Engine Control Unit*), ésta aumenta la presión de inyección y, según qué condiciones, adelanta dicho proceso, debido a la mayor cantidad de biocombustible necesaria para compensar su menor poder calorífico. Ambos ajustes, tal y como se estudiará en el capítulo 5, aumentan la formación de NO.

Por último, se presenta en la parte derecha de la figura 4.30 la evolución de la concentración de CO para los diversos combustibles, sometidos a las condiciones de presión, temperatura y dosado relativo antes mencionados. Como se puede observar, las concentraciones iniciales de CO son mayores para los ésteres, como consecuencia de su mayor relación C/H, tendiendo a igualarse todas las concentraciones durante el proceso de combustión-calentamiento (1.5 ms iniciales).

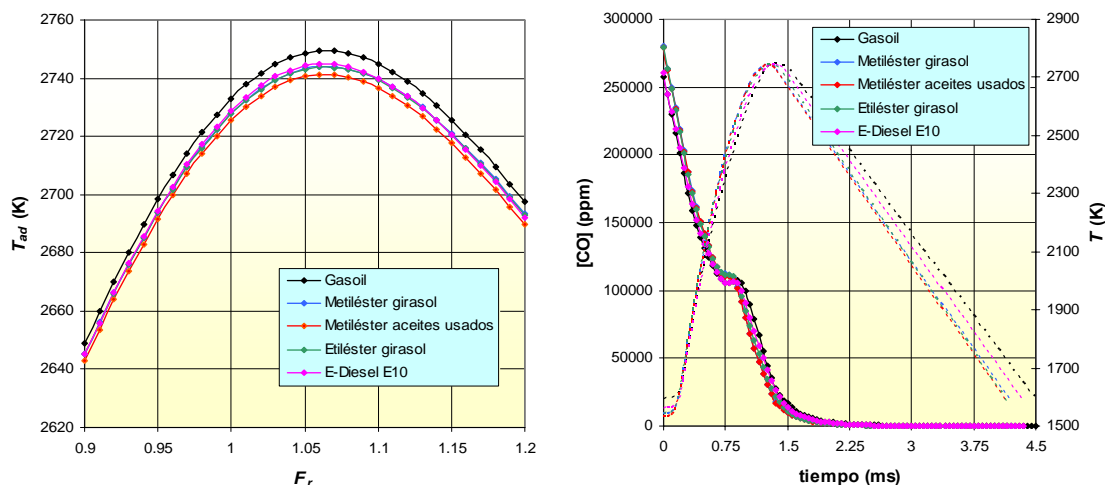


Figura 4.30. Temperatura adiabática de llama y evolución de la concentración de CO (ppm) para diferentes combustibles

4.3.5.6. Efecto del contenido en agua del combustible

Tal y como se explicó en el apartado 4.2, el modelo desarrollado en esta tesis permite la posibilidad de analizar emulsiones gasoil-agua, con el fin de estudiar su influencia sobre las emisiones, especialmente de NO_x . Es conocido [6][7][8][9][10][11] que el contenido de agua en el combustible reduce dichas emisiones, debido principalmente a las menores temperaturas de combustión alcanzadas como consecuencia de la absorción de calor por parte del agua, tal y como puede observarse en la parte izquierda de la figura 4.31, en la que se representa la temperatura adiabática de llama en función del dosado relativo local para varias emulsiones. Para comprobar esta disminución de los óxidos de nitrógeno, en este apartado se ha realizado un estudio cinético comparando un gasoil de referencia con tres emulsiones de dicho combustible y diferentes cantidades (5, 10 y 15 % en volumen) de agua, considerando las evoluciones de temperatura y de dosado relativo local mostradas en la figura 4.16 y una presión constante igual a 80 bar. Igual que en el apartado anterior, se ha tenido en cuenta el menor poder calorífico de las emulsiones y por tanto la mayor cantidad de masa inyectada necesaria para obtener una liberación de calor igual a la producida en el proceso de combustión del gasoil (tabla 4.8). También se ha calculado la evolución del dosado relativo local para cada combustible, resultando prácticamente el mismo valor final (parte derecha de la figura 4.31) debido a que los efectos de mayor contenido en oxígeno de las emulsiones y su menor poder calorífico se compensan. Se observa además en dicha figura que al aumentar el contenido en agua del combustible, el tiempo requerido para alcanzar las condiciones estequiométricas es menor, como consecuencia del aumento de F_e , provocando una disminución del tiempo total del proceso. Por esta razón, aunque se ha elegido un tiempo total de 4.5 ms ($t_{comb} = 1.5$ ms y $t_{dil} = 3$ ms) para el gasoil, en el caso el resto de combustibles dicho tiempo es ligeramente menor.

Tabla 4.8. Poder calorífico inferior, masa requerida e inversa del dosado estequiométrico del gasoil y de las emulsiones

Combustible	PCI (MJ/kg)	Masa necesaria (g)	$1/F_e$
Gasoil	40.30168	1	14.577
Gasoil + 5 % _v H ₂ O	37.79740	1.0663	13.724
Gasoil + 10 % _v H ₂ O	35.33888	1.1404	12.887
Gasoil + 15 % _v H ₂ O	32.92335	1.2241	12.065

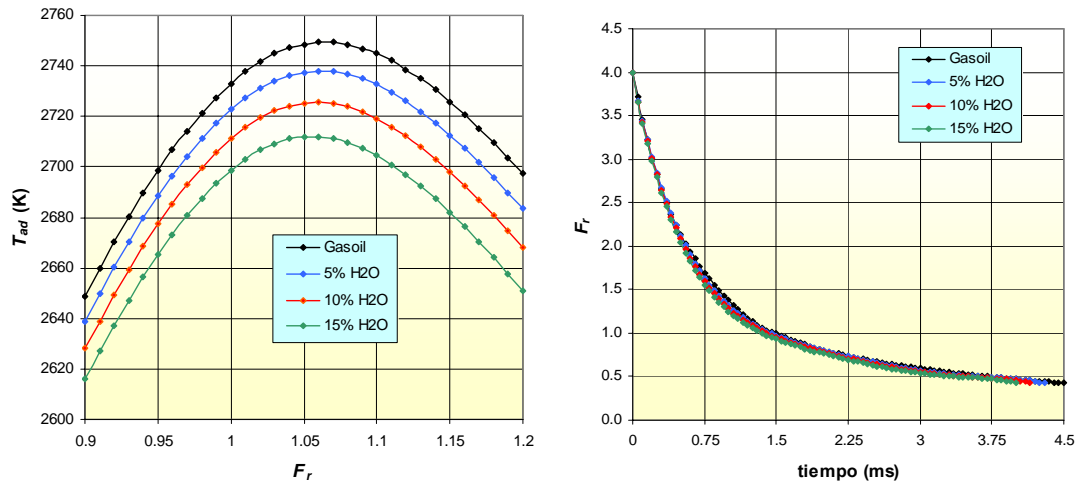


Figura 4.31. Temperatura adiabática de llama y evolución del dosado relativo local para el gasoil y diferentes emulsiones gasoil-agua

En la figura 4.32 se muestran las evoluciones de concentración de NO y NO₂ (ppm) producidas por el gasoil y por las diferentes emulsiones estudiadas, así como la evolución de temperatura a la que están sometidos dichos combustibles. Como cabía esperar, el efecto del contenido en agua es bastante notable, observándose una menor formación de NO y NO₂ cuanto mayor es éste. Esto es debido, como ya se ha comentado, a una menor temperatura de combustión (menor temperatura adiabática a $F_r = 1$) y un menor tiempo de residencia a altas temperaturas (como consecuencia de un proceso de mezcla más rápido), lo que provoca una menor formación de óxido nítrico mediante el mecanismo térmico. Aunque, igual que en el caso anterior, este efecto se podría ver compensado en el motor por la modificación electrónica del proceso de inyección, en este caso las tendencias (mucho más notables que en el caso anterior) no llegan a verse contrarrestadas [7][9][11].

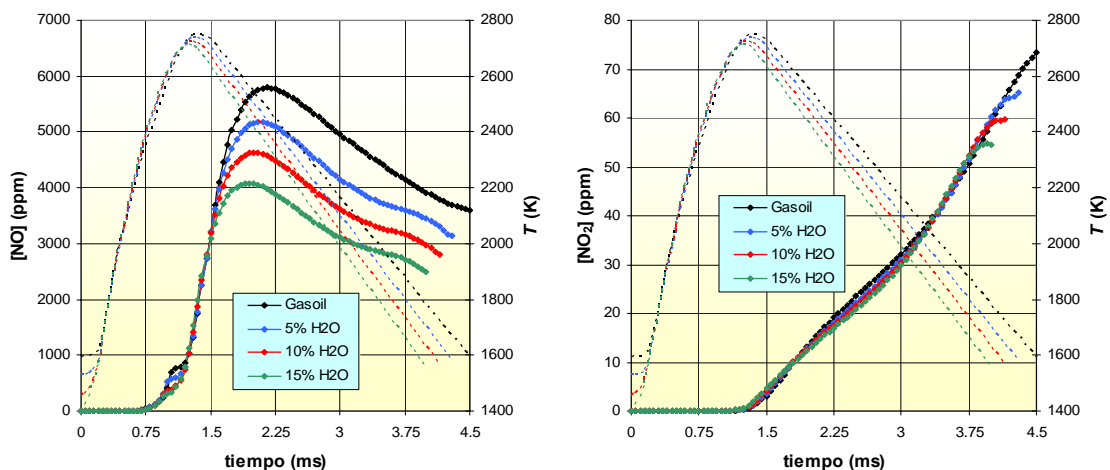


Figura 4.32. Evolución de la concentración de NO y NO₂ (ppm) del gasoil y de diferentes emulsiones gasoil-agua

También se muestra en la figura 4.33 la evolución de la concentración de CO (ppm) para los diversos combustibles empleados en este estudio, no observándose, como en casos anteriores, diferencias en la concentración final de esta especie.

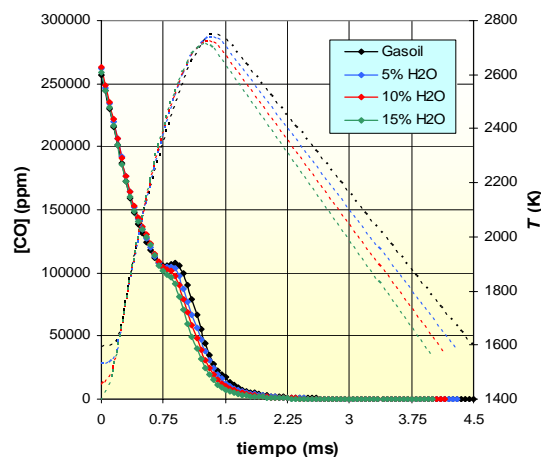


Figura 4.33. Evolución de la concentración de CO (ppm) del gasoil y de diferentes emulsiones gasoil-agua

4.3.6. Análisis de sensibilidad

4.3.6.1. Definiciones

Como se ha podido comprobar en los estudios realizados en este capítulo, tanto el proceso de formación como el de destrucción de contaminantes gaseosos (NO_x y CO) están cinéticamente controlados, especialmente el de NO_x , resultando por tanto necesario considerar un mecanismo detallado para poder modelar con fiabilidad su concentración instantánea. El objetivo del análisis de sensibilidad que se expone a continuación, y realizado mediante el programa informático CHEMKIN [52], es estudiar cuáles son las reacciones del mecanismo propuesto en este trabajo (tabla 4.6) más influyentes en la cinética tanto del NO como del CO.

Un análisis de sensibilidad es una herramienta de gran utilidad que consiste en estudiar cómo afectan los parámetros de un modelo a alguna magnitud perteneciente a la solución de dicho modelo. En un análisis cinético de la combustión, la magnitud objeto de estudio puede ser por ejemplo la temperatura, el tiempo de retraso al autoencendido o, como es el caso en este trabajo, la concentración de una determinada especie (NO o CO). Esta herramienta resulta también muy útil para la estimación de los parámetros cinéticos de un mecanismo de reacción, o para la reducción de mecanismos demasiado extensos con el fin de poder ser empleados en modelos de simulación complejos, como los CFD, los cuales requieren de mecanismos cinéticos con pocas reacciones para evitar un tiempo computacional demasiado elevado.

El parámetro a utilizar en este análisis se denomina coeficiente de sensibilidad (C_j) de la variable (concentración de NO y CO) con respecto a A_j (factor pre-exponencial de la reacción j), y cuantifica la variación en la concentración de NO o de CO cuando se modifica el factor pre-exponencial de una reacción en particular, calculándose mediante las ecuaciones (4.40) y (4.41). Al modificar el factor pre-exponencial no se cambia la forma de la curva de k_f (cuya pendiente viene dada por el valor de E_a), sino que únicamente se aumenta o disminuye dicho valor de k_f de forma global. Un coeficiente de sensibilidad positivo ($C_j > 0$) significa que un aumento en el factor pre-exponencial de la reacción j produciría una mayor formación de NO o de CO, mientras que si C_j es negativo la concentración de NO o de CO disminuiría.

$$C_{j,\text{NO}} = \frac{\partial \ln[\text{NO}]}{\partial \ln A_j} = \frac{A_j}{[\text{NO}]} \cdot \frac{\partial [\text{NO}]}{\partial A_j} \quad (4.40)$$

$$C_{j,\text{CO}} = \frac{\partial \ln[\text{CO}]}{\partial \ln A_j} = \frac{A_j}{[\text{CO}]} \cdot \frac{\partial [\text{CO}]}{\partial A_j} \quad (4.41)$$

El análisis de sensibilidad explicado en este apartado se ha aplicado a los dos procesos a los cuales está sometido el combustible en la cámara de combustión de un motor diesel, uno de combustión-calentamiento (apartado 4.3.6.2.1) y otro de dilución-enfriamiento (apartado 4.3.6.2.2). El mecanismo cinético utilizado para realizar los análisis de sensibilidad presentados en este apartado es el descrito en la tabla 4.6, cuyo formato ha sido modificado para poder ser implementado en el programa CHEMKIN.

4.3.6.2. Reacciones dominantes sobre la formación de NO y CO

4.3.6.2.1. Proceso de combustión

El proceso de combustión o calentamiento se ha esquematizado en este estudio en forma de evolución lineal de temperatura desde $T = 1600$ K (T_{ad} correspondiente a $F_r = F_{rp} = 4$) hasta $T = 2750$ K (T_{ad} correspondiente a $F_r = 1$). Como composición inicial para este estudio se ha adoptado la equivalente a una situación de equilibrio químico para una mezcla rica ($F_{rp} = 4$) de gasoil de referencia y aire, a la temperatura adiabática correspondiente, al que se le ha añadido instantáneamente la cantidad de aire necesaria para llegar a la combustión estequiométrica (debido a la imposibilidad de introducir una ley de mezcla progresiva en el paquete informático CHEMKIN). A continuación se muestran dos figuras (4.34 y 4.35) en las que se representan los coeficientes de sensibilidad de las reacciones más importantes en la formación y destrucción del NO, en función de la temperatura y para dos tiempos de combustión diferentes ($t_{comb} = 1.5$ y 3 ms).

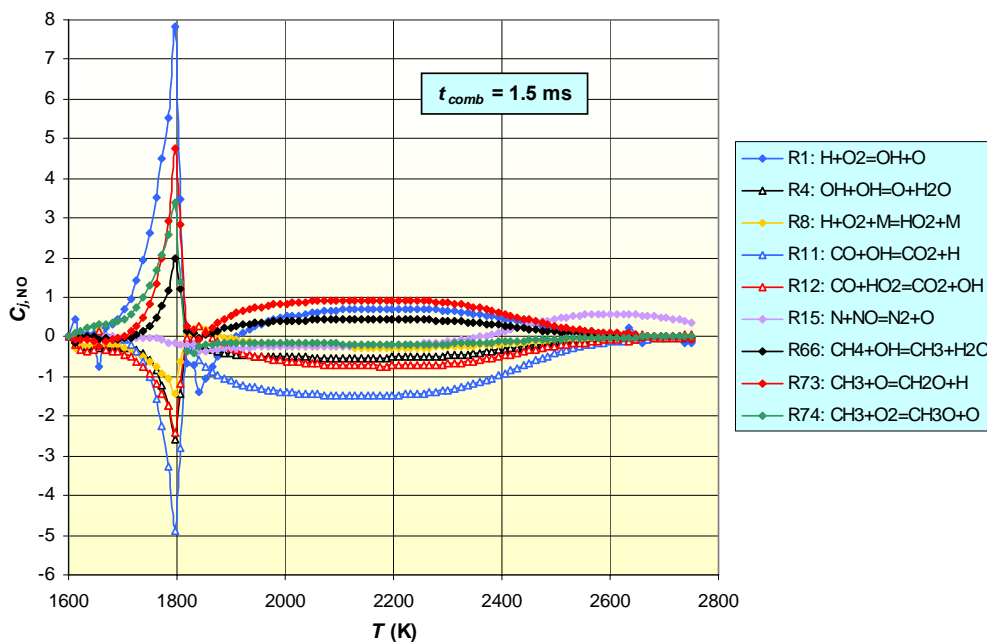


Figura 4.34. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,\text{NO}}$ para $t_{comb} = 1.5$ ms

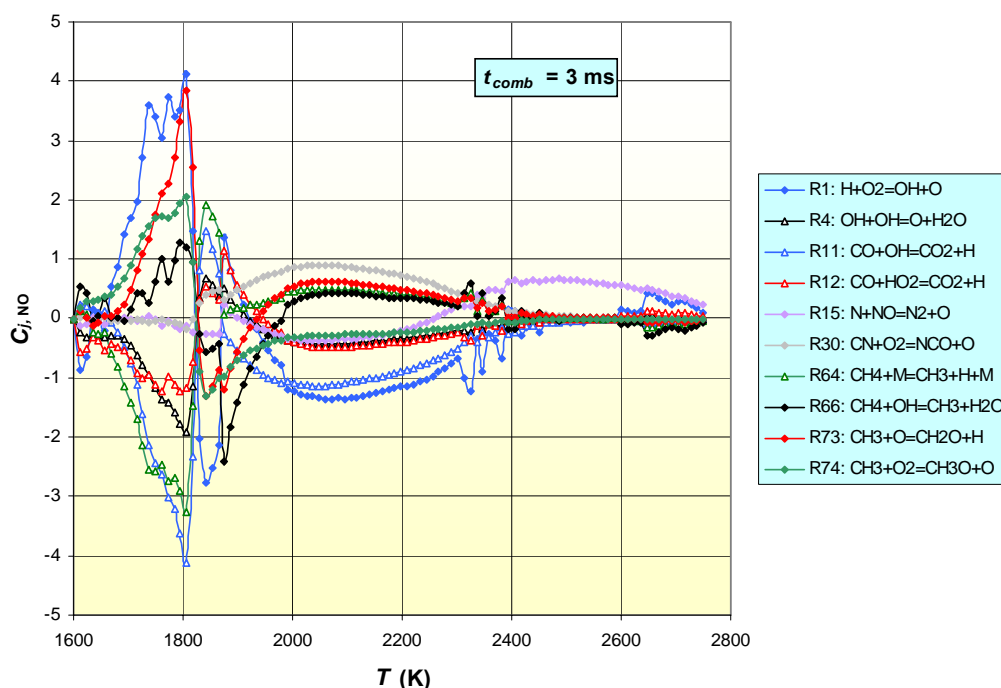


Figura 4.35. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{comb} = 3$ ms

Como se puede observar en la figura 4.34, las reacciones que producirían una mayor formación de NO al aumentar su factor pre-exponencial (es decir, aquellas con $C_j > 0$) son, según la numeración seguida en la tabla 4.6, la número 1 ($H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$), ya que al desplazar la reacción hacia la formación de productos provoca un aumento en el número de radicales, que acelera la descomposición del combustible y aumenta la disponibilidad de dichos radicales para reaccionar con N y N_2 y formar NO mediante el mecanismo térmico; la reacción número 73 ($CH_3 + O \rightleftharpoons CH_2O + H$), que aumenta la velocidad de descomposición del combustible y por la misma razón anterior, favorece la formación de NO debido a una mayor disponibilidad de radicales para reaccionar con N y N_2 ; la reacción número 74 ($CH_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_3O + O$), la cual produce mayor cantidad de radical O y al igual que las anteriores acelera el proceso de combustión; y en menor medida, la reacción número 66 ($CH_4 + OH \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$), que aunque reduce el número de radicales OH es una de las primeras reacciones consideradas en la descomposición del combustible, y por tanto, es un paso clave en este proceso. A altas temperaturas adquiere importancia la reacción número 15 ($N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$), la cual siempre estará desplazada hacia la izquierda (formación de NO) debido a que la concentración de nitrógeno molecular, N_2 , es siempre muy superior a la del resto de especies.

Las reacciones que producirían una menor formación de NO al aumentar su factor pre-exponencial (es decir, aquellas con $C_j < 0$) son la número 11 ($CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$) la cual, al desplazarse hacia la formación de productos disminuye la cantidad de radicales OH, los cuales participan en la formación de NO a través de la reacción 17 ($N + OH \rightleftharpoons NO + H$); la reacción número 4 ($OH + OH \rightleftharpoons O + H_2O$) que reduce el número total de radicales (reacción de ramificación) y que, por tanto, frena la oxidación del combustible, consumiendo éste radicales OH durante un mayor tiempo; la reacción número 12 ($CO + HO_2 \rightleftharpoons CO_2 + OH$), ya que la disociación de CO_2 a CO produce radicales HO_2 , los cuales son los principales responsables de la oxidación de NO a NO_2 .

(reacción (R2.21)); y la reacción número 8 ($\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$), que transforma radicales H en radicales HO_2 , mucho menos reactivos que los anteriores, frenando también la oxidación del combustible sin quemar o parcialmente quemado.

Como se puede observar en la figura 4.35, al aumentar el tiempo de combustión (calentamiento) las reacciones que producen un cambio más significativo en la concentración de NO cuando se modifican sus factores pre-exponenciales siguen siendo las mismas, unidas a la reacción número 30 ($\text{CN} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{O}$), que presenta valores de $C_{j,\text{NO}} > 0$ debido, por una parte, a que favorece la formación de radicales O, y por otra, a que la descomposición del NCO puede conducir a la formación de NO súbito, como se puede observar en la figura 2.3 del capítulo 2; y la reacción número 64 ($\text{CH}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$) que acelera el proceso de descomposición del combustible. También se observa que al aumentar el tiempo disminuyen ligeramente los valores absolutos de $C_{j,\text{NO}}$ a bajas temperaturas.

Como ya se ha comentado anteriormente, también se ha realizado el análisis de sensibilidad para el caso del CO. En las figuras 4.36 y 4.37 se representan las reacciones más sensibles para $t_{\text{comb}} = 1.5$ ms y 3 ms. Como se puede observar en dichas figuras, las reacciones que producen un mayor cambio en la concentración de CO cuando se modifica su factor pre-exponencial son las mismas que en el caso del NO, con la particularidad de que aquellas reacciones que presentan valores de $C_{j,\text{NO}}$ positivos, poseen valores de $C_{j,\text{CO}}$ negativos, es decir, las tendencias de sensibilidad del NO y del CO son opuestas. Esto es debido a que la formación del primero (NO) depende de la disponibilidad de radicales O y OH, los cuales reaccionan con mayor rapidez con hidrocarburos procedentes de la descomposición del combustible (como el CO), de modo que, aquellas reacciones que provoquen un aumento en la concentración de CO retrasarán la formación de NO.

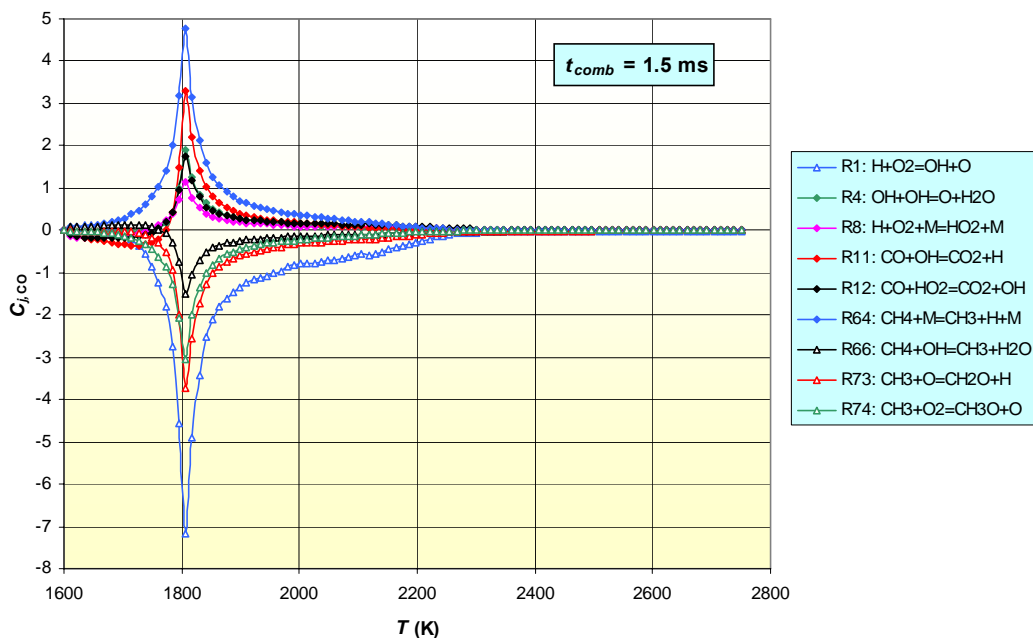


Figura 4.36. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,\text{CO}}$ para $t_{\text{comb}} = 1.5$ ms

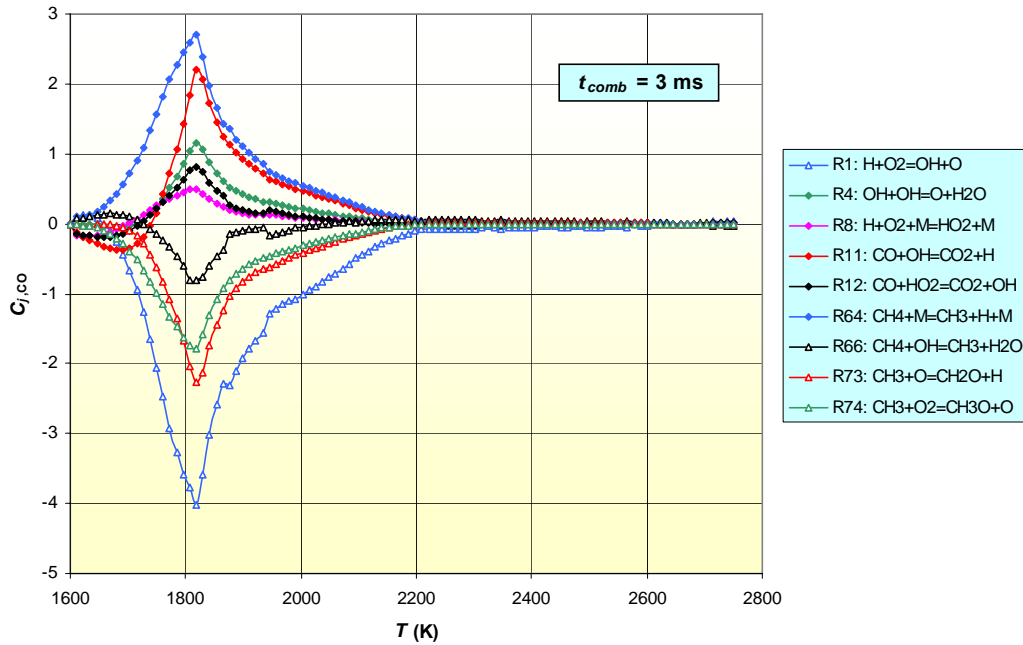


Figura 4.37. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,CO}$ para $t_{comb} = 3$ ms

4.3.6.2.2. Proceso de dilución

El proceso de dilución (enfriamiento) se ha esquematizado en este estudio en forma de evolución lineal de temperatura desde $T = 2750$ K (T_{ad} correspondiente a $F_r = 1$) hasta $T = 1600$ K. La composición inicial para este estudio es la obtenida tras un proceso de combustión desde $F_r = F_{rp} = 4$ hasta $F_r = 1$, como en el apartado anterior, y con una duración de 1.5 ms, a la que se le ha añadido la cantidad de aire necesaria para llegar a un dosado relativo global de $F_{rg} = 0.43$, valor típico de carga total de un motor diesel. A continuación se muestran tres figuras (4.38, 4.39 y 4.40) en las que se representan los coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ más importantes en función de la temperatura y para varios tiempos de enfriamiento (1.5, 2.5 y 5 ms).

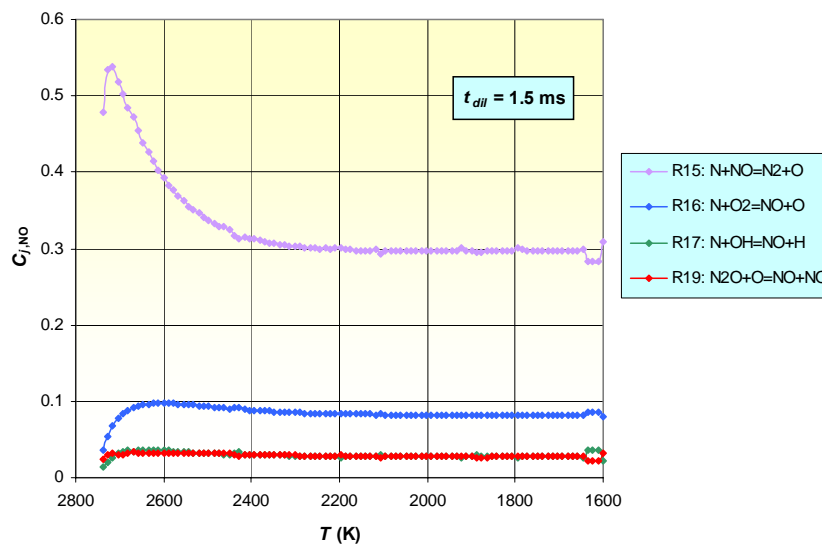


Figura 4.38. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{dil} = 1.5$ ms

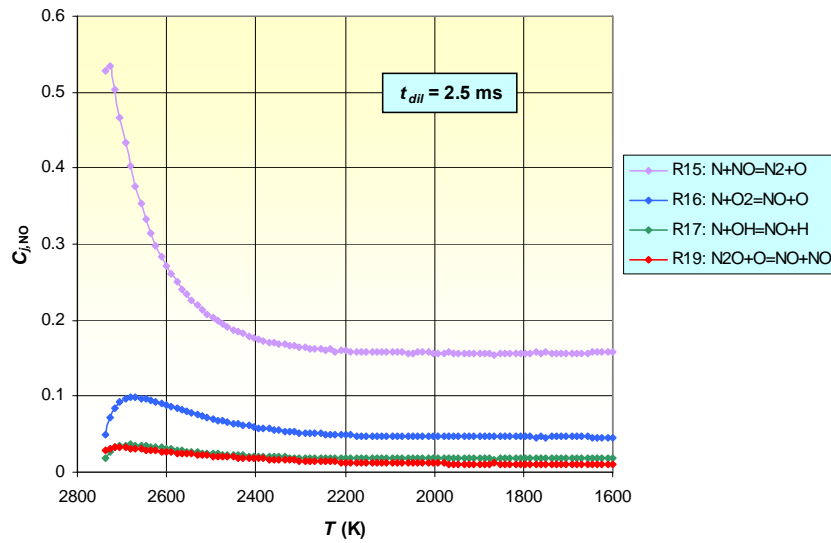


Figura 4.39. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{dil} = 2.5$ ms

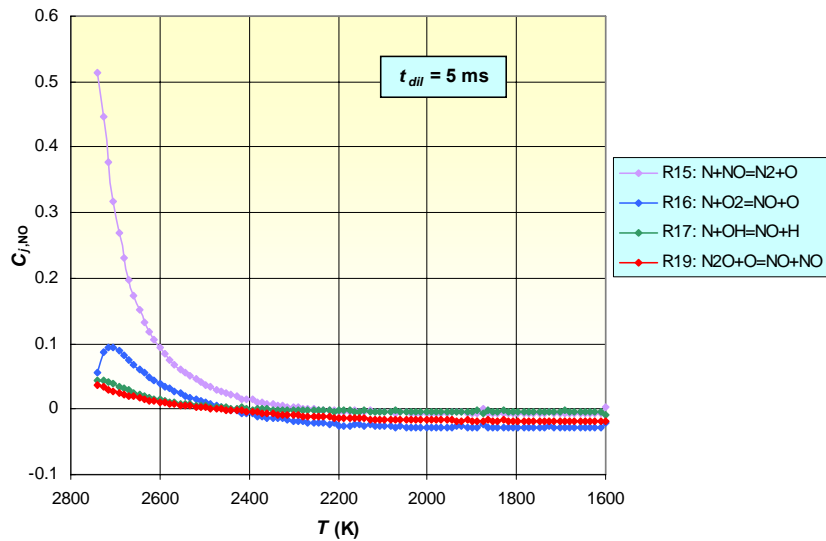


Figura 4.40. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,NO}$ para $t_{dil} = 5$ ms

Como se puede observar en las figuras anteriores, para el proceso de enfriamiento disminuye notablemente tanto el valor del coeficiente de sensibilidad de las reacciones como el número de reacciones implicadas. Las únicas reacciones de la tabla 4.6 con coeficientes de sensibilidad distintos de cero son las tres reacciones del mecanismo extendido de Zeldovich (R15: $N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$, R16: $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ y R17: $N + OH \rightleftharpoons NO + H$) y una de las reacciones de formación de NO vía N_2O (R19: $N_2O + O \rightleftharpoons NO + NO$). Todas ellas presentan valores de $C_{j,NO}$ positivos, siendo la más sensible la reacción número 15. Tal y como se puede observar en las figuras 4.39 y 4.40, al incrementar la duración del proceso de enfriamiento, los valores de $C_{j,NO}$ disminuyen con mayor rapidez conforme progresa el proceso, llegando incluso a alcanzar valores negativos cuando $t_{dil} = 5$ ms. En las dos figuras siguientes (4.41 y 4.42) se muestran los coeficientes de sensibilidad en la formación y destrucción de CO más importantes, en función de la temperatura y para tiempos de dilución $t_{dil} = 1.5$ y 5 ms.

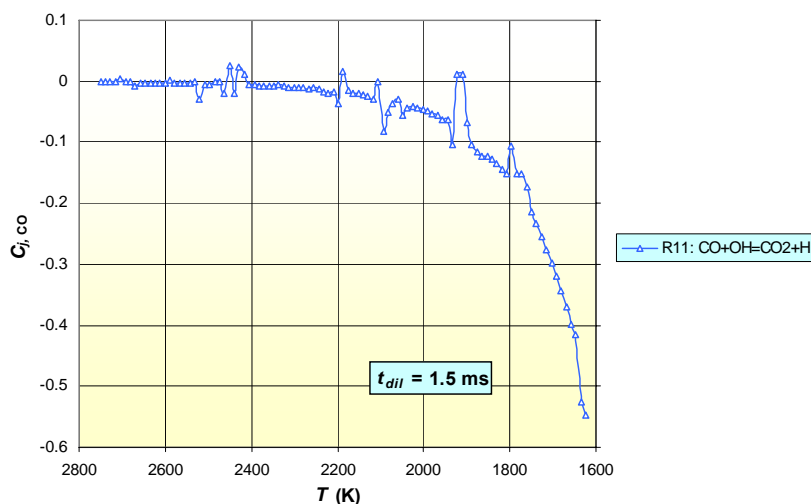


Figura 4.41. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,CO}$ para $t_{dil} = 1.5$ ms

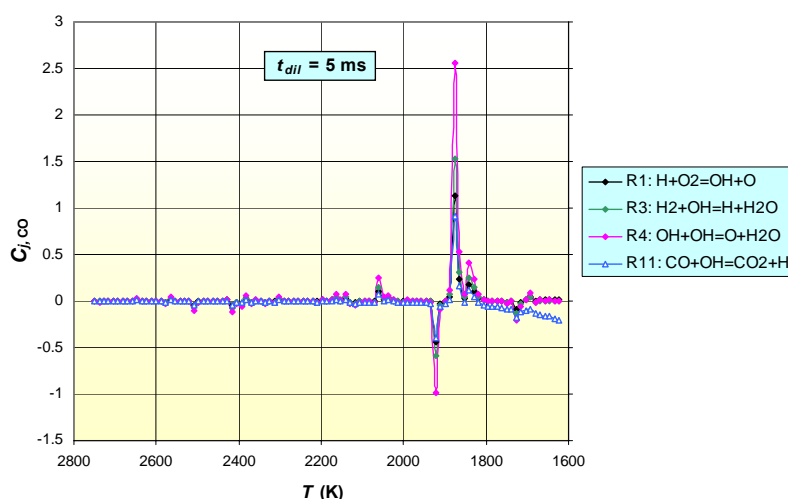


Figura 4.42. Coeficientes de sensibilidad $C_{j,CO}$ para $t_{dil} = 5$ ms

Tal y como se puede observar en dichas figuras, son muy pocas las reacciones cuyos coeficientes de sensibilidad hacia el CO sean suficientemente importantes en el proceso de dilución, mostrando además menores valores de $C_{j,CO}$ que en el proceso de combustión. Según la numeración seguida en la tabla 4.6, tan sólo la reacción R11 ($\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$) aparece tanto a tiempos de dilución pequeños (1.5 ms) como elevados (5 ms), reduciendo la concentración de CO a bajas temperaturas. Para el tiempo de dilución más elevado también adquieren importancia otras reacciones de recombinación de radicales a bajas temperaturas (R1: $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$, R3: $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ y R4: $\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$) que son importantes en la formación y destrucción del radical hidroxilo (OH), que participa activamente en la principal reacción de oxidación del CO (R11).

Por último cabe señalar que, como se ha mencionado previamente, el paquete informático CHEMKIN con el que se ha realizado el análisis de sensibilidad mostrado en este apartado no permite la inclusión de una ley de mezcla con aire, teniendo por tanto que introducir instantáneamente la cantidad de aire requerida para cada ejercicio. Por ello es posible que las conclusiones obtenidas con dicho análisis difieran en cierta

medida de las que se obtendrían utilizando una hipotética ley de mezcla. Sin embargo, dichas conclusiones son útiles para estimar de forma cualitativa qué reacciones son las más importantes en los procesos, tanto de combustión como de dilución, sufridos por un paquete de combustible en la cámara de combustión de un motor diesel.

4.3.6.3. Influencia del valor de k_f sobre la emisión modelada de NO

Una vez analizadas en el apartado anterior las reacciones que provocarían un mayor cambio en la concentración de NO al modificar su factor pre-exponencial, en este apartado se pretende mostrar la importancia que tiene la elección de un valor adecuado para las constantes cinéticas de entre las disponibles en numerosas fuentes bibliográficas, observando el efecto que dicho valor tiene sobre la concentración de NO. Para ello se han escogido las reacciones con un mayor valor absoluto de $C_{j,NO}$ obtenidos en el apartado anterior, y se han seleccionado de dichas referencias bibliográficas los valores mayores y menores de k_f de tales reacciones (Anexo 2). Posteriormente, se ha realizado una serie de ejercicios cinéticos con las evoluciones de temperatura y de dosado relativo local mostradas en la figura 4.16, un tiempo total de 6 ms ($t_{comb} = 3$ ms, $t_{dil} = 3$ ms) y una presión constante de 80 bar, en cada uno de los cuales se ha modificado el valor de la constante cinética de una reacción en concreto (tabla 4.9), manteniendo el resto constantes en su valor de referencia (tabla 4.6). Finalmente, y tal y como se muestra en la figura 4.43, se comparan las evoluciones de concentración de NO obtenidas con el mecanismo cinético original (tabla 4.6) y con cada uno de los mecanismos en los que se ha modificado la k_f de la reacción indicada. Es importante aclarar que si el valor de k_f de una reacción elegido en el mecanismo cinético original (tabla 4.6) es el mayor (como ocurre en las reacciones número 4 y 73) o el menor encontrado en bibliografía (como ocurre con las reacciones número 11 y 12), únicamente se ha realizado el estudio con el valor menor o mayor, respectivamente, de la k_f de dicha reacción.

Tabla 4.9. Datos de k_f de las reacciones modificadas

Reacción (tabla 4.6)	k_f	A	m	E_a	Propuesto por:	Ref.
1	mayor	6.08 E+12	-0.389	8627	Carreras, R.	[31]
	menor	1.20 E+14	-0.91	8311	Warnatz, J.	[31]
4	menor	6.30 E+09	0	552	Bittker, D.A. y Scullin, V.J.	[36]
8	mayor	2.30 E+12	-0.8	0	Smooke, M.D.	[39]
	menor	2.10 E+12	-1	0	Glarborg, P. y col.	[18]
11	mayor	6.33 E+03	1.5	-250	Baulch, D.L. y col.	[33]
12	mayor	1.50 E+11	0	11872	Warnatz, J.	[31]
15	mayor	4.00 E+10	0	0	Yu, R.C. y Shaded, S.M.	[53]
	menor	1.21 E+10	0	0	Schofield, K.	[29]
16	mayor	2.36 E+07	0.9085	3463	Hanson, K. y Salimian, S.	[31]
	menor	2.65 E+09	0	3232	Williams, A. y col.	[54]
17	mayor	1.00 E+11	0	0	Bowman, C.T.	[15]
	menor	7.33 E+10	0	566	Williams, A. y col.	[54]
19	mayor	6.21 E+11	0	13110	Tomeczek, J. y Gradon, B.	[55]
	menor	2.90 E+10	0	11633	Kilpinen, P. y col.	[56]
66	mayor	1.50 E+03	2.13	1227	Frenklach, M. y col.	[40]
	menor	3.00 E+10	0	3015	Bittker, D.A. y Scullin, V.J.	[36]
73	menor	1.90 E+10	0	0	Edelman, R.B. y col.	[57]
74	mayor	1.33 E+11	0	15800	Baulch, D.L. y col.	[33]
	menor	7.00 E+09	0	12890	Smooke, M.D.	[38]

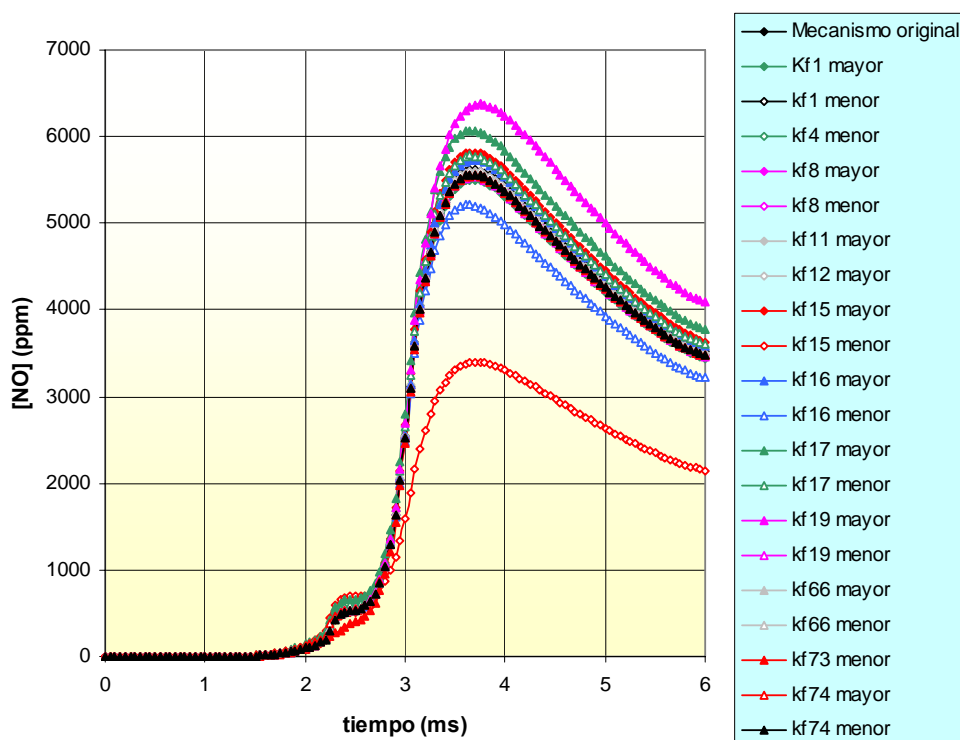


Figura 4.43. Evolución de la concentración de NO (ppm) para diferentes valores de k_f

Tal y como se puede observar, en general las diferencias en el valor de la concentración final de NO al modificar las constantes cinéticas son poco significativas, excepto para las reacciones número 15, 16, 17 y 19. Estas reacciones se corresponden con el mecanismo extendido de Zeldovich (R.15: $N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$, R.16: $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$, y R.17: $N + OH \rightleftharpoons NO + H$) y una de las reacciones de formación de NO vía N_2O (R.19: $N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$), que coinciden con las reacciones cuyo coeficiente de sensibilidad es más significativo durante el proceso de dilución (enfriamiento) estudiado en el apartado anterior, remarcando de nuevo la importancia que tiene este proceso frente al de combustión (calentamiento). En la figura 4.44 se muestra el incremento o descenso relativo en la concentración final de NO producido por los cambios en k_f de las reacciones estudiadas. Como se puede observar en dicha figura y en los gráficos del Anexo 2 para las reacciones R.15 y R.16, resulta paradójico que en el trabajo desarrollado por Lavoie y ampliamente utilizado para modelar la emisión de NO_x en MCIA, las constantes cinéticas empleadas para las reacciones del mecanismo extendido de Zeldovich (especialmente la reacción R.15) presenten valores muy diferentes a los propuestos por otros autores, debiéndose esto quizás a la escasez de información sobre la cinética de dichas reacciones existente en el año en que dicho trabajo fue publicado (1970).

Como se puede deducir de este apartado, resulta prioritario disponer de datos experimentales más fiables que permitan obtener de forma consensuada valores adecuados de las constantes de velocidad de algunas reacciones que resultan clave para la predicción de las emisiones de NO. Este es un trabajo que requiere importantes esfuerzos futuros.

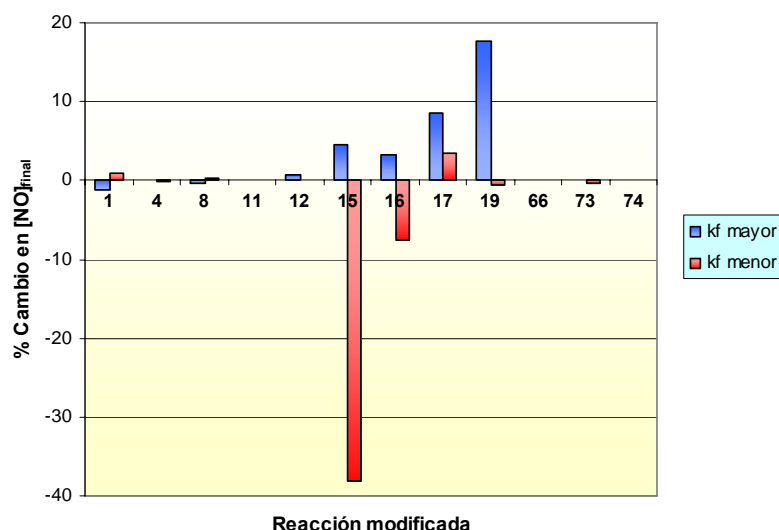


Figura 4.44. Cambios relativos en la concentración final de NO en función de k_f

4.4. Resumen

En este capítulo se exponen los modelos de equilibrio químico y cinética-química local que serán posteriormente empleados por el modelo cinético adaptado a condiciones de un motor diesel de inyección directa, desarrollado en el capítulo siguiente. El modelo de equilibrio químico (apartado 4.2) permite calcular la composición en equilibrio de una mezcla en unas condiciones de temperatura y presión determinadas, así como estimar sus propiedades termodinámicas. A partir de estos datos es posible la resolución de los balances térmicos, de los que se obtienen tanto el calor liberado en el proceso como la temperatura adiabática de llama, que se identificará en el capítulo 5 como la máxima temperatura local alcanzada por una porción de combustible al quemarse. Además, la composición en equilibrio ha sido empleada como dato de partida para el cálculo de la evolución cinética local de las diferentes especies consideradas (apartado 4.3).

Debido a la poca precisión que presenta la hipótesis de equilibrio en el cálculo de especies minoritarias importantes por su naturaleza contaminante (NO_x y CO) y presentes en el escape de un motor diesel, en el apartado 4.3 se muestra el modelo de cinética local empleado para modelar la formación y destrucción de las especies consideradas, y se ha comprobado la necesidad de considerar un mecanismo cinético para obtener resultados más fiables. Además, a través de un estudio paramétrico ha sido posible analizar qué condiciones locales favorecen la formación de NO_x y CO, así como evaluar la capacidad de reducción de los primeros que presentan algunas técnicas actualmente implementadas en motores diesel o en desarrollo, como la recirculación de gases de escape (EGR) o el uso de emulsiones agua-gasol.

En la parte final del capítulo, un análisis de sensibilidad realizado con el paquete informático CHEMKIN ha permitido conocer cuáles son las reacciones del mecanismo considerado más importantes en los procesos de formación y destrucción de NO y CO, y se ha mostrado la importancia que tiene una correcta selección de los valores de las constantes cinéticas para modelar la emisión de NO en motores diesel.

Por último, cabe señalar que los resultados mostrados en los apartados 4.3.5 y 4.3.6 serán presentados en el próximo *European Combustion Meeting* (ECM2007), a celebrar en Creta (Grecia) en Abril de 2007 [58][59].

4.5. Referencias bibliográficas

- [1] Hernández, J.J. “Modelado de la formación y emisión de contaminantes en sistemas de combustión”. *Tesis doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia. 2000.
- [2] Zachariah, M.R., Smith, O.I. “Experimental and numerical studies of sulfur chemistry in $H_2/O_2/SO_2$ flames”. *Combustion and Flame*, Vol. 69, pp. 125-139. 1987.
- [3] Tullin, C.J., Sarofim, A.F., Béer, J.M., Teare, J.D. “Effect of SO_2 and NO on the conversion of fuel nitrogen to N_2O and NO in single particle combustion of coal”. *Combustion Science and Technology*, Vol. 106, pp. 153-166. 1995.
- [4] Starchenko, A.V., Bubenchikov, A.M. “Numerical modelling of nitric oxides formation in pulverized coal-fired furnaces”. *Proceedings of the Detailed Studies of Combustion Phenomena Seminar (EUROTHERM)*, Vol. 2. 1998.
- [5] Durán, A., Monteagudo, J.M., Armas, O., Hernández, J.J. “Scrubbing effect on diesel particulate matter from transesterified waste oils blends”. *Fuel*, Vol. 85, pp. 923-928. 2006.
- [6] Cornet, I., Nero, W.E. “Emulsified fuels in compression ignition engines”. *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 47, pp. 2133-2141. 1955.
- [7] Yuanji, M., Chongji, Z., Youping, Z., Requen, W. “Experimental study on the reduction of emissions in a Diesel engine using steam emulsified oil as fuel”. *SAE Technical Paper* 865017. 1986.
- [8] Harbach, J.A., Agosta, V. “Effects of emulsified fuel on combustion in a four-stroke Diesel engine”. *Journal of Ship Research*, Vol. 35, pp. 356-363. 1991.
- [9] Sawa, N., Kajitani, S. “Physical properties of emulsion fuel (water/oil-type) and its effects on engine performance under transient operation”. *SAE Technical Paper* 920198. 1992.
- [10] Sheng, H-Z., Chen, L., Wu, C-K. “The droplet group micro-explosions in W/O Diesel fuel emulsion sprays”. *SAE Technical Paper* 950855. 1995.
- [11] Armas, O., Ballesteros, R., Martos, F.J., Agudelo, J.R. “Characterization of light duty Diesel engine pollutant emissions using water-emulsified fuel”. *Fuel*, Vol. 84, pp. 1011-1018. 2005.
- [12] Wikipedia. www.wikipedia.com.
- [13] Williams, A. “Fundamentals of oil combustion”. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 2, pp. 167-179. 1976.
- [14] Heywood, J.B. “Internal combustion engines fundamentals”. *Ed. McGraw-Hill*. 1988.
- [15] Bowman, C.T. “Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion”. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 33-45. 1975.

- [16] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). <http://www.unfccc.int/>.
- [17] Kidoguchi, Y., Noge, H., Miwa, K. "DeNO_x mechanism caused by thermal cracking hydrocarbons in stratified rich zone during diesel combustion". *COMODIA 2004 – The Sixth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines*. 2004.
- [18] Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A. "Kinetic modeling of Hydrocarbon/Nitric oxide interactions in a flow reactor". *Combustion and Flame*, Vol. 115, pp. 1-27. 1998.
- [19] Molero, J. "Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels". *PhD Thesis*. Universidad de Londres. 1998.
- [20] Hunter, S.C. "Formation of SO₃ in gas turbines". *Transactions of the ASME*, Vol. 104, pp. 44-51. 1982.
- [21] Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A., Syverud, A.N. "JANAF Thermochemical Tables. Third Edition". *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1986.
- [22] Arcoumanis, C., Jou, C.S. "Measurement and prediction of transient NO_x emissions in DI Diesel engines". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, C448/039, pp. 97-105. 1992.
- [23] Desantes, J.M., Lapuerta, M., Salavert, J.M. "Study on independent effects of Diesel engine operating conditions on nitric oxide formation and emissions through schematical combustion simulation". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 210, pp. 71-80. 1996.
- [24] Burden, R.L., Faires, J.D. "Análisis numérico". *Grupo Editorial Iberoamérica*. 1985.
- [25] Ferguson, C.R., Kirkpatrick, A.T. "Internal combustion engines. Applied Thermosciences". Second edition. *Ed. John Wiley & Sons, Inc.* 2001.
- [26] Gordon, S., McBride, B.J. "Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations". *NASA SP-273*. 1971.
- [27] Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A. "The CHEMKIN thermodynamic data base". *Sandia National Laboratories*. Report SAND87-8215B.
- [28] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. "The properties of gases and liquids". *Ed. McGraw-Hill*. 1987.
- [29] Lavoie, G.A., Heywood, J.B., Keck, J.C. "Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines". *Combustion Science and Technology*, Vol. 1, pp. 313-326. 1970.
- [30] Dec, J.E. "Conceptual model of DI Diesel combustion based on laser-sheet imaging". *SAE Technical Paper* 970873. 1997.

- [31] Carreras, R., Comas, A., Calvo, A. "Cinética de formación del NO en procesos de combustión". *Cuadernos para la modelización y la experimentación*, nº 3. Universidad Politécnica de Cataluña. 1990.
- [32] Kusaka, J., Daisho, Y., Ikeda, A., Saito, H. "Predicting engine performance, NO_x emissions and knock phenomena in a spark ignited natural gas engine". *Proceedings of the CIMAC Congress*, Vol. 5, pp. 1283-1299. 1998.
- [33] Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, TH., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J. "Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1". *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 59-79. 1994.
- [34] Zanforlin, S., Reitz, R.D., Gentili, R. "Studying the roles of kinetics and turbulence in the simulation of Diesel combustion by means of an extended characteristic-time-model". *SAE Technical Paper* 1999-01-1177. 1999.
- [35] Miller, J.A., Bowman, C.T. "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, pp. 287-338. 1989.
- [36] Piphio, M.J., Kittelson, D.B., Zarling, D.D. "NO₂ formation in a diesel engine". *SAE Technical Paper* 910231. 1991.
- [37] Wendt, J.O., Wootan, E.C., Corley, T.L. "Postflame behavior of nitrogenous species in the presence of fuel sulfur: I. Rich, Moist, CO/Ar/O₂ Flames". *Combustion and Flame*, Vol. 49, pp. 261-274. 1983.
- [38] Kennedy, I.M., Yam, C., Rapp, D.C., Santoro, R.J. "Modeling and measurement of soot and species in a laminar diffusion flames". *Combustion and Flame*, Vol. 107, pp. 368-382. 1996.
- [39] Kaplan, C.R., Patnaik, G., Kailasanath, K. "Universal relationships in sooting methane-air diffusion flames". *Combustion Science and Technology*, Vol. 131, pp. 39-65. 1998.
- [40] Turns, S.R. "An introduction to combustion. Concepts and applications". *Ed McGraw-Hill*. 1996.
- [41] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P. "Numerical recipes in Fortran. The art of scientific computing". *Ed. Cambridge University Press*. 1992.
- [42] Olcese, L.E., Toselli, B.M. "Fast and reliable numerical methods to simulate complex chemical kinetic mechanism". *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 30, pp. 349-358. 1998.
- [43] Expósito, J.J. "Métodos numéricos para la resolución de problemas cinético-químicos en procesos de combustión". *Proyecto Fin de Carrera*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2003.
- [44] Way, R.J. "Methods for determination of composition and thermodynamic properties of combustion products for internal combustion engine calculations". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 190, pp. 687-697. 1977.
- [45] Keck, J.C., Gillespie, D. "Rate-controlled partial equilibrium method for treating reacting gas mixtures". *Combustion and Flame*, Vol. 17, pp. 237-241. 1971.

- [46] Flynn, P.F., Hunter, G.L., Durrett, R.P., Farrell, L.A., Akinyemi, W.C. "Minimum engine flame temperature impacts on Diesel and spark-ignition engine NO_x production". *SAE Technical Paper* 2000-01-1177. 2000.
- [47] Zeldovich, Y. "The oxidation of nitrogen in combustion and explosions". *Acta Physicochimica USSR*, Vol. 21, pp. 577-628. 1946.
- [48] Schmidt, K., Van Gerpen, J.H. "The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions". *SAE Technical Paper* 961086. 1996.
- [49] Monyem, A., Van Gerpen, J.H. "The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions". *Biomass and Bioenergy*, Vol. 20, pp. 317-325. 2001.
- [50] Yamane, K., Ueta, A., Shimamoto, Y. "Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine". *International Journal of Engine Research*, Vol. 2, pp. 249-261. 2001.
- [51] Cardone, M., Prati, M.V., Rocco, V., Seggiani, M., Senatore, A., Vitolo, S. "*Brassica Carinata* as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions". *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, pp. 4656-4662. 2002.
- [52] Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., Coltrin, M.E., Grcar, J.F., Meeks, E., Moffat, H.K., Lutz, A.E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M.D., Warnatz, J., Evans, G.H., Larson, R.S., Mitchell, R.E., Petzold, L.R., Reynolds, W.C., Caracotsios, M., Stewart, W.E., Glarborg, P., Wang, C., Adigun, O., Houf, W.G., Chou, C.P., Miller, S.F. "CHEMKIN Collection, Release 3.7.1". *Reaction Design, Inc.*, San Diego, CA. 2003.
- [53] Yu, R.C., Shaded, S.M. "Effects of injection timing and exhaust gas recirculation on emissions from a D.I. Diesel engine". *SAE Technical Paper* 811234. 1981.
- [54] Williams, A., Pourkashanian, M., Jones, J.M., Rowlands, L. "A review of NO_x formation and reduction mechanism in combustion systems with particular reference to coal". *Proceedings of the Second International Conference on Combustion and Emissions Control of the Institute of Energy*. Londres (Reino Unido). 1995.
- [55] Tomeczek, J., Gradon, B. "The role of nitrous oxide in the mechanism of thermal nitric oxide formation within flame temperature range". *Combustion Science and Technology*, Vol. 125, pp. 159-180. 1997.
- [56] Zabetta, E.C., Kilpinen, P. "Improved NO_x submodel for in-cylinder CFD simulation of low- and medium-speed compression ignition engines". *Energy & Fuels*, Vol. 15, pp. 1425-1433. 2001.
- [57] Edelman, R.B., Harsha, P.T. "Laminar and turbulent gas dynamics in combustors – Current status". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 4, pp. 1-62. 1978.
- [58] Hernández, J.J., Lapuerta, M., Pérez-Collado, J. "The role of the chemical kinetics on modelling NO_x in high injection pressure Diesel flames". *European Combustion Meeting*. Creta (Grecia), 11-13 Abril, 2007.
- [59] Hernández, J.J., Pérez-Collado, J., Sanz, J. "Effect of the reactants composition on the local formation of NO_x in heterogeneous combustion processes". *European Combustion Meeting*. Creta (Grecia), 11-13 Abril, 2007.

Capítulo 5

Modelo para la estimación de emisiones en motores diesel

Contenido

5.1. Introducción	137
5.2. Análisis de la combustión a partir del fichero de presión en cámara	139
5.3. Descripción general del modelo	143
5.3.1. Hipótesis empleadas	143
5.3.2. Ficheros de entrada	146
5.3.3. Cálculo de la tasa de inyección	147
5.3.4. Simulación del proceso de mezcla con el oxidante	149
5.3.5. Estructura del modelo	152
5.3.6. Resultados	154
5.4. Análisis de la emisión de NO en un motor diesel	158
5.4.1. Instalación experimental	158
5.4.2. Plan de ensayos	161
5.4.3. Selección del dosado relativo de combustión	162
5.4.4. Estudio paramétrico	164
5.4.4.1. Efecto de la presión de inyección	164
5.4.4.2. Efecto del avance a la inyección	167
5.4.4.3. Efecto del dosado relativo global	169
5.5. Resumen	171
5.6. Referencias bibliográficas	172

5.1. Introducción

Como ya se ha comentado en el capítulo 1, los modelos cinético-químicos han sido y son ampliamente utilizados para simular los procesos de combustión de diferentes hidrocarburos y los correspondientes fenómenos de formación de especies contaminantes [1][2][3]. Sin embargo, los motores diesel no presentan un sistema de combustión bien controlado, debido, entre otras causas, a la gran variedad de hidrocarburos de los que está compuesto el combustible diesel, a las variables condiciones de temperatura y de mezcla locales (como consecuencia de la heterogénea distribución del combustible inyectado en el interior de la cámara de combustión, y a las complicadas geometrías de ésta última), y a los rápidos e intensos procesos de inyección de combustible. Además, en la mayoría de los casos, los modelos mencionados anteriormente no consideran los procesos fluidodinámicos implicados durante el desarrollo del chorro de combustible diesel una vez inyectado, debido a la complejidad de los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de inyección-combustión.

La velocidad con la que disminuye localmente la relación combustible/aire desde el momento de la inyección hasta que se alcanza el frente de llama es la primera incógnita cuando se modela el proceso de combustión diesel. Otra de las incertidumbres asociadas al modelado es la velocidad con la que los productos quemados procedentes de la combustión se diluyen (y enfrían) con el exceso de aire presente en la cámara. Ambos parámetros tienen una gran influencia en la cinética-química de las principales especies contaminantes. Como la combustión diesel es principalmente no premezclada, estos parámetros no se mantienen uniformes en la cámara y el conocimiento detallado de un valor medio instantáneo para dichas variables resulta particularmente difícil. Además, el quemado secuencial del combustible inyectado constituye una dificultad añadida al modelado, lo que requiere, tal y como se ha hecho en este trabajo, la consideración de un planteamiento multizonal que caracterice el proceso de combustión heterogéneo típico de motores diesel. En un marco tan complejo, la predicción cuantitativa de las emisiones de NO_x y CO producidas por un motor diesel resulta muy complicada. No obstante, si se asumen algunas simplificaciones para una apropiada representación de dichas condiciones locales, la predicción de los cambios relativos en la concentración de NO_x y CO al variar algunos parámetros de funcionamiento de motor (como son la presión de inyección, el avance a la inyección, el grado de carga, etc.) resulta una tarea muy útil y más fácilmente abordable, y ése ha sido el principal objetivo perseguido con este trabajo.

Debido a las razones anteriores, el modelo de emisiones de motor presentado en este capítulo asume una serie de hipótesis que permiten el uso de variables integradas tales como aquellas procedentes de la medida de la señal de presión instantánea en la cámara de combustión (principalmente la ley de calor liberado, FQL) [4][5], ofreciendo las siguientes ventajas frente a los complejos modelos multidimensionales (códigos CFD):

- Como los ficheros de entrada al modelo están basados en las variables físicas instantáneas procedentes de medidas experimentales (presión en la cámara de combustión y señal de levantamiento de aguja) y del diagnóstico de la combustión (temperatura media del gas en la cámara de combustión y ley de calor liberado), el modelo de emisiones puede ser utilizado para un amplio rango de tamaños de motor diesel (ligeros y pesados) y de condiciones operativas

(carga, régimen de giro, estrategias de inyección, etc.), ya que no requiere ningún parámetro geométrico específico (geometría de la cámara de combustión, tipo de inyector, número de orificios en el inyector, diámetro de los mismos, etc.).

- Requiere menos tiempo de cálculo, por lo que es posible utilizar mecanismos cinéticos de reacción más completos que los habitualmente empleados para simular la evolución de la concentración de los contaminantes (mecanismo extendido de Zeldovich, ecuaciones semiempíricas, etc.).
- Como el modelo está basado en ecuaciones fenomenológicas simples para simular los diferentes procesos físicos que tienen lugar durante la evolución del chorro diesel (mezcla con el aire durante el proceso de combustión y de dilución), proporciona un mejor conocimiento de la influencia que los procesos de mezcla local tienen sobre los mecanismos de formación y destrucción de NO_x y CO , y puede ser una herramienta útil para complementar el diseño y optimización de nuevos motores diesel.

Con las premisas expuestas anteriormente, se desarrolla en este capítulo el procedimiento empleado para adaptar los modelos de equilibrio y de cinética locales presentados en el capítulo 4 a las condiciones de un motor diesel de inyección directa, basándose en el esquema conceptual de la combustión diesel propuesto por Dec [6], el cual proporciona información detallada sobre la evolución espacio-temporal del chorro de combustible diesel. El objetivo del modelo es no sólo predecir de forma cualitativa las emisiones de NO_x y CO , sino también aportar información acerca del proceso de mezcla tanto previo como posterior a la combustión. Para obtener los datos experimentales requeridos por el modelo y para validar los resultados teóricos obtenidos con el mismo, se ha utilizado un motor monocilíndrico equipado con un sistema de inyección *common-rail*, cuyas características se detallan en el apartado 5.4.1. Con el fin de comprobar la capacidad predictiva del modelo, en el apartado 5.4.4 se ha realizado un estudio paramétrico en el que se varían algunas de las condiciones operativas del motor, como son la presión de inyección, el avance a la inyección o el grado de carga. Asimismo, se ha analizado la influencia que estos parámetros de funcionamiento tienen sobre las condiciones locales bajo las cuales sucede el proceso de combustión, es decir, sobre los procesos de mezcla combustible/aire.

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el modelado del CO se ha efectuado únicamente considerando la disociación de las moléculas de CO_2 y la oxidación parcial de hidrocarburos sin quemar de cadena corta (como es el caso del metano y el etileno), ya que no se ha planteado un esquema cinético completo para simular la oxidación del combustible. Debido a que la formación de CO en motores diesel también se debe a la oxidación parcial del combustible, el cálculo teórico de la emisión de CO en el motor ensayado presenta diferencias importantes con los resultados experimentales, ya que dichos procesos de oxidación parcial son especialmente importantes en motores que utilicen estrategias de inyección que no sean de última generación (como ocurre en este trabajo), en los que se pueden observar emisiones de CO más altas que las que actualmente emiten los motores diesel modernos. No obstante, es de esperar que las mejoras en los procesos de mezcla provocadas por las nuevas estrategias de inyección en motores diesel (muy altas presiones de inyección e inyecciones múltiples), causen que la mayoría del CO emitido por dichos motores se deba a la disociación de CO_2 , con lo que el modelo propuesto presentaría mayor

fiabilidad. Por las razones comentadas anteriormente, sólo se muestran en el apartado 5.4 (correspondiente al ajuste y aplicación experimental del modelo) los resultados relativos al NO, especie para la cual el modelado cinético-químico se ha efectuado de una forma más exhaustiva.

5.2. Análisis de la combustión a partir del fichero de presión en cámara

Con el fin de dotar de la máxima utilidad práctica al modelo desarrollado en este capítulo, éste se ha estructurado de manera que sus principales datos de entrada son los ficheros resultantes de la aplicación de un modelo de diagnóstico de la combustión desarrollado inicialmente en [7][8][9] y posteriormente mejorado en [10][11][12]. Mediante un captador piezoeléctrico se mide la señal de presión instantánea en el interior de la cámara de combustión, que, una vez filtrada y tratada, es introducida en el modelo de diagnóstico, el cual emplea el primer principio de la termodinámica y la ecuación de estado de los gases ideales para obtener la ley de liberación de calor (FQL y $dFQL$). De esta manera, el modelo de emisiones puede constituir el último eslabón de una batería de utilidades informáticas independientes, destinadas a obtener información acerca del proceso de combustión a partir de los ensayos de motor. El desacoplamiento entre el modelado cinético-químico y el de otros procesos físicos (atomización y evaporación del combustible, turbulencia, etc.), cuyo efecto se refleja indirectamente a través de los mencionados ficheros de entrada, reduce la complejidad de la estructura del modelo.

Los ficheros proporcionados por el modelo termodinámico de diagnóstico de una zona, constituidos por valores comprendidos entre el cierre de la válvula de admisión (CVA) y la apertura de la válvula de escape (AVE), y requeridos por el modelo de emisiones son los siguientes:

- Evolución temporal de la temperatura media del gas (T_m), calculada a partir del fichero de presión aplicando la ecuación de estado de los gases ideales. En los trabajos realizados por Rodríguez [10] y Lapuerta y col. [12] se estudian otras ecuaciones de estado más complejas, observándose que proporcionan resultados muy parecidos, por lo que se ha elegido la ecuación de estado de los gases ideales debido a su simplicidad.
- Evolución temporal de la temperatura de reactivos (T_{sq}), calculada como la anterior, pero a partir del fichero de presión obtenido durante el ensayo en condiciones de motor arrastrado.
- Evolución temporal de la fracción de calor liberado (FQL), calculada a partir del fichero de presión en cámara aplicando la primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos (dado que el modelo termodinámico de diagnóstico considera la incorporación de combustible y el *blow-by*).

El cálculo de las tres variables anteriores (T_m , T_{sq} y FQL) está sujeto a una serie de hipótesis cuyo conocimiento es necesario para una correcta interpretación de los resultados obtenidos y para delimitar el campo de validez del modelo. Las hipótesis generales del modelo termodinámico de diagnóstico son las siguientes:

- Presión uniforme en la cámara de combustión.

- El fluido que evoluciona en el interior de la cámara de combustión por cilindro y ciclo está constituido por una mezcla de tres gases: aire, combustible gaseoso y productos quemados resultantes de una combustión estequiométrica.
- La mezcla que evoluciona se comporta como un gas ideal.
- La entalpía de la mezcla de gases se calcula a partir de correlaciones para cada uno de los gases anteriores, obtenidas en función de la temperatura y ponderadas con las fracciones másicas de cada uno de ellos.
- La temperatura utilizada en el cálculo de la entalpía de cada gas es la temperatura media.
- Para el cálculo del calor transmitido a las paredes se emplea la expresión del coeficiente de película instantáneo propuesta por Woschni [13], donde los parámetros característicos del término de velocidad se ajustan para el motor ensayado.

La penúltima de estas hipótesis es la que presenta mayores posibilidades de error durante el diagnóstico, sobre todo en lo referente al cálculo de la entalpía del gas quemado. Evidentemente, dichos errores serán mucho mayores durante los primeros instantes del proceso de combustión debido a las mayores diferencias existentes entre la temperatura media del gas y la de la zona quemada. A medida que avanza el proceso de combustión y el gas quemado se enfría (debido a la dilución de dicho gas con el aire en exceso y a la transmisión de calor a las paredes) ambas temperaturas se acercan, disminuyendo de este modo el error cometido.

El modelo termodinámico de diagnóstico se compone de diferentes submodelos, cada uno de los cuales resuelve un problema particular, que se enumeran a continuación:

a) Cálculo del volumen instantáneo: este submodelo calcula el volumen instantáneo en el interior del cilindro para geometrías con y sin descentramiento, teniendo en cuenta, además, las deformaciones mecánicas que pueden experimentar los diferentes elementos que componen la arquitectura de un MCIA durante el ciclo termodinámico. El volumen en cada instante es una función suma compuesta por el volumen de la cámara de combustión, el volumen del cilindro (variable con el ángulo debido al movimiento del pistón) y la variación del volumen de la cámara de combustión debido a las deformaciones, producidas fundamentalmente por la fuerza de presión de los gases sobre la cabeza del pistón y la fuerza de inercia de las piezas durante el movimiento alternativo originado por el mecanismo biela-manivela.

b) Cálculo de la temperatura media del gas: la evolución de la temperatura media del gas en el interior del cilindro se obtiene a partir de la ecuación de estado para los gases ideales, es decir:

$$p \cdot V = m \cdot R_c \cdot T_m \quad (5.1)$$

donde m y R_c son, respectivamente, la masa total encerrada en la cámara por cilindro y ciclo (aire, combustible evaporado y gas quemado) y la constante específica de dicha masa en cada instante de tiempo.

c) Cálculo de la transmisión de calor a las paredes: la cantidad de calor transmitida desde el gas encerrado en la cámara de combustión a las paredes que lo rodean (pistón, cilindro y culata) por unidad de tiempo, \dot{Q}_p , se calcula con la expresión (5.2):

$$\dot{Q}_p = h_p \cdot [A_{pis} \cdot (T_m - T_{pis}) + A_{cul} \cdot (T_m - T_{cul}) + A_{cil} \cdot (T_m - T_{cil})] \quad (5.2)$$

donde h_p es el coeficiente de película instantáneo calculado con la ecuación propuesta por Woschni [13], A_{pis} , A_{cul} y A_{cil} son, respectivamente, las superficies de transmisión de calor de pistón, culata y cilindro, y T_{pis} , T_{cul} y T_{cil} son sus correspondientes temperaturas. Para el cálculo de estas tres temperaturas se ha utilizado la siguiente correlación:

$$T_p = T_{ref} + a \cdot (\rho_{adm} \cdot c_m)^{0.8} + b \cdot pme \quad (5.3)$$

siendo T_{ref} la temperatura del refrigerante (°C), ρ_{adm} la densidad de la carga en el colector de admisión (kg/m^3), c_m la velocidad lineal media del pistón (m/s), pme la presión media efectiva (bar) y a y b constantes que dependen de la superficie considerada (pistón, culata o cilindro) [14].

d) Cálculo del balance másico: con el objetivo de definir las masas presentes en cada instante en el interior de la cámara de combustión, el modelo termodinámico incorpora una serie de submodelos simples para la estimación de cada una de estas masas. Estos submodelos incluyen los siguientes cálculos: masa de cortocircuito (m_{cc}), el cual tiene lugar durante el proceso de renovación de la carga, masa de gas residual procedente de ciclos anteriores (m_{RGF}), masa fugada a través de los segmentos del motor o *blow-by* (m_{bb}), y masa de combustible inyectado (m_f), teniendo en cuenta, además, el desfase provocado por los procesos de atomización y evaporación del mismo. Evidentemente, el conocimiento de estas variables en cada instante de tiempo es necesario para el cálculo de las propiedades termodinámicas que conduce a la obtención de la *FQL*. Teniendo en cuenta esto, las fracciones másicas de las tres especies consideradas en el modelo (aire (Y_a), combustible gaseoso (Y_f) y productos quemados estequiométricamente (Y_q)), pueden calcularse a través de las expresiones (5.4) a (5.6), en las cuales también se ha considerado la posibilidad de recircular parcialmente el gas de escape (EGR) [8].

$$Y_f = \frac{m_{f,acum} - m_f \cdot FQL}{m_{f,acum} + m_a + m_{EGR} + m_{RGF} - m_{cc} - m_{bb,acum}} \quad (5.4)$$

$$Y_q = \frac{\left(m_f + \frac{m_f}{F_e}\right) \cdot FQL + (m_{EGR} + m_{RGF}) \cdot Y_{q,AVE} - \left(m_{cc} + \frac{m_{bb,acum}}{2}\right) \cdot Y_{q,CVA}}{m_{f,acum} + m_a + m_{EGR} + m_{RGF} - m_{cc} - m_{bb,acum}} \quad (5.5)$$

$$Y_a = 1 - Y_q - Y_f \quad (5.6)$$

En las ecuaciones anteriores, $m_{f,acum}$ y $m_{bb,acum}$ son, respectivamente, las cantidades acumuladas de combustible y *blow-by* hasta el instante considerado, $Y_{q,CVA}$ es

la fracción másica del gas quemado al cierre de la válvula de admisión e $Y_{q,AVE}$ es la correspondiente al momento de apertura de la válvula de escape. Los valores de m_a y m_{EGR} se obtienen a partir de la medida realizada en el ensayo, las masas de residuales y de cortocircuito se obtienen a partir de un modelo de llenado y vaciado de tipo cuasi-estacionario [15], y la masa de *blow-by* se determina asumiendo un gasto a través de un orificio cuadrado entre el cilindro y el cárter del motor [14].

e) Cálculo de las propiedades termodinámicas del gas: la constante del gas encerrado en la cámara en cada instante de tiempo (R_c) se calcula a partir de los valores de las constantes de cada uno de sus componentes, multiplicadas por sus correspondientes fracciones másicas, tal y como indica la ecuación (5.7):

$$R_c = R_a \cdot Y_a + R_f \cdot Y_f + R_q \cdot Y_q \quad (5.7)$$

Mientras que R_a y R_f poseen valores constantes, R_q depende de la composición del gas quemado. Para su obtención se asume una composición en equilibrio correspondiente a una reacción de combustión estequiométrica entre un gasoil típico de automoción como combustible, cuyas propiedades (fórmula empírica, dosado estequiométrico, etc.) ya se presentaron en el capítulo anterior, y aire seco como oxidante. Aunque se ha observado que la variación de R_q con la temperatura es significativa para altos valores de esta variable como consecuencia de la disociación, también se asume un valor constante para este parámetro debido a que la única temperatura empleada por el modelo termodinámico es la temperatura media y ésta no es lo suficientemente elevada como para esperar un incremento apreciable en R_c .

A partir de las expresiones anteriores y de la primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos se llega a que la fracción de calor liberado instantánea durante el proceso de combustión responde a la siguiente expresión:

$$FQL \approx \frac{-p \cdot dV - m \cdot du_c - dQ_p + (h_{fl} - u_f) \cdot dm_{fg} - R_c \cdot T_m \cdot dm_{bb}}{\left(u_q - \frac{u_f \cdot F_e + u_a}{F_e + 1} \right)} \quad (5.8)$$

siendo h_{fl} la entalpía del combustible líquido a la temperatura a la que es inyectado en el cilindro y m_{fg} la masa instantánea de combustible evaporado y no quemado. Integrando la expresión anterior entre los ángulos de cierre de la válvula de admisión (CVA) y la apertura de la válvula de escape (AVE) se obtiene el calor total liberado que, dividido por la energía correspondiente al combustible total inyectado, proporciona la FQL . Esta variable puede considerarse equivalente a la fracción de masa de combustible quemado si se desprecian las diferencias temporales entre ambas fracciones debidas a la absorción de calor producida por la disociación a elevadas temperaturas, siendo dichas diferencias muy pequeñas tal y como se demuestra en el trabajo de Lapuerta y col. [16]. En la figura 5.1 se muestra la estructura del modelo termodinámico de diagnóstico.

En el apartado siguiente se describe la estructura del modelo cinético-químico adaptado a un motor diesel desarrollado en esta tesis doctoral, así como sus características más importantes, tales como las hipótesis asumidas para la simplificación del modelo y su justificación, los ficheros de entrada requeridos y la ley de mezcla del combustible con el oxidante.

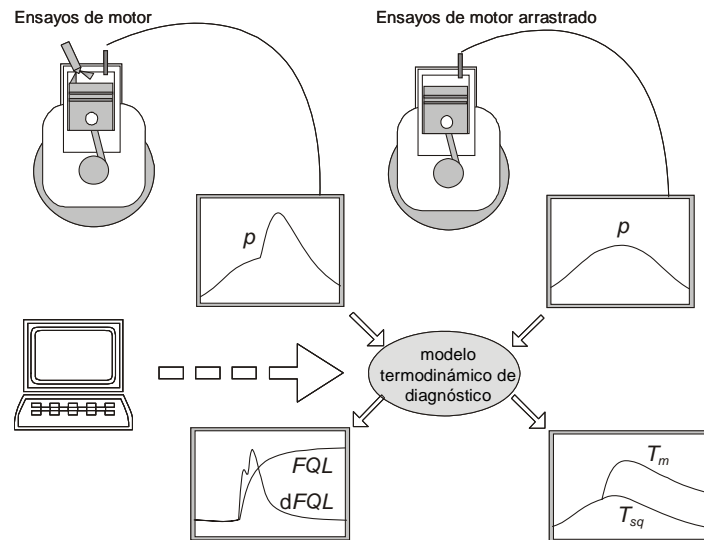


Figura 5.1. Estructura del modelo termodinámico de diagnóstico

5.3. Descripción general del modelo

5.3.1. Hipótesis empleadas

Con el fin de conocer las limitaciones que presenta el modelo cinético-químico de motor descrito en este capítulo, y de valorar el alcance de los resultados obtenidos, a continuación se enumeran las hipótesis que se han considerado para su elaboración:

1. Discretización del proceso de inyección en una serie de paquetes de combustible de igual masa, pero con evoluciones de temperatura y de dosado relativo local (F_r) independientes.
2. La temperatura de reactivos en cada instante de tiempo, T_{sq} , se calcula con el modelo de diagnóstico de igual manera que la temperatura media, T_m , pero a partir del fichero de presión en cámara obtenido en condiciones de motor arrastrado.
3. La composición de cada paquete de combustible al inicio de los cálculos cinéticos es la equivalente a una situación de equilibrio químico para un valor de dosado relativo local rico ($F_r = F_{rp} = 4$) y a la temperatura adiabática de llama correspondiente.
4. La mezcla de cada paquete de combustible con el oxidante que le rodea se modela mediante el método denominado “tiempo de mezcla”, y este proceso abarca desde que se inician los cálculos ($F_r = F_{rp} = 4$) hasta que el dosado relativo es igual al global en la cámara de combustión ($F_r = F_{rg}$).
5. Identificación de la fracción de combustible quemado con la fracción de calor liberado.
6. Todos los paquetes de combustible se queman por completo cuando han englobado la cantidad de aire correspondiente a un valor de dosado relativo igual al de combustión (F_{rc}). Dicho valor, para un proceso de combustión por difusión, es cercano al estequiométrico o ligeramente rico [17][18][19].
7. Una vez alcanzado el valor del dosado relativo global, el paquete compuesto por productos de la combustión diluidos deja de ser independiente y entra a formar

parte del aire en exceso que se está mezclando con el resto de paquetes, actualizándose entonces la composición y temperatura de dicho aire, teniendo en cuenta de esta forma la interacción másica entre paquetes.

8. Para el cálculo de la evolución cinética-química de los productos de la combustión se ha considerado el esquema cinético compuesto por 38 especies y 83 reacciones mostrado en el capítulo 4.

La justificación de la asunción de cada una de estas hipótesis se expone a continuación:

1. Esta es una hipótesis necesaria para tener en cuenta la gran heterogeneidad existente durante el proceso de combustión diesel, debida al escaso tiempo del que dispone el combustible inyectado para mezclarse con el aire, y que se manifiesta tanto en la composición del gas quemado como en la distribución de temperaturas. Como es lógico, cuanto mayor sea el número de paquetes considerados menores serán los errores asociados a esta hipótesis. En este trabajo se han considerado 20 paquetes, resultado del compromiso entre precisión y tiempo de cálculo.
2. La utilización de la temperatura media calculada en condiciones de arrastre como temperatura característica de la zona de reactivos puede conducir a errores no despreciables, debido, principalmente, a que no se está considerando la compresión que sufre la zona de reactivos como consecuencia de la expansión que tiene lugar en la zona de quemados, y tampoco se considera la transmisión de calor entre zonas. Estos dos efectos provocan que el modelo desarrollado subestime la temperatura de la zona sin quemar, ya que ambos fenómenos tienden a incrementar T_{sq} . Puesto que en el modelo de emisiones esta última temperatura influye en el cálculo de la temperatura adiabática de llama, dicho modelo subestima la temperatura de quemados máxima alcanzada por cada paquete de combustible, siendo el efecto menos importante en los últimos instantes de cálculo debido al acercamiento entre la temperatura de reactivos y la temperatura media del gas en la cámara. Esto provoca una subestimación de la formación de NO, ya que dicha formación está estrechamente relacionada con la temperatura de combustión. La mejora del modelo desarrollado en lo referente al cálculo de T_{sq} es una tarea que queda pendiente y se incluye en el capítulo correspondiente a los trabajos futuros.
3. Como es sabido, el gasoil que se utiliza como combustible en los motores diesel es una compleja mezcla de especies (aromáticos, parafinas, olefinas, etc.), cuya oxidación química es parcialmente desconocida y muy complicada de modelar. Por esta razón, se ha optado por considerar la composición inicial de cada paquete de combustible como la resultante de un proceso de combustión rico ($F_r = F_{rp} = 4$) que alcanza el equilibrio químico a la temperatura adiabática de llama correspondiente, atendiendo al modelo conceptual de combustión diesel de Dec [6].
4. Para calcular la relación combustible/oxidante instantánea de cada paquete de combustible durante los procesos de combustión y de dilución (dos de las incertidumbres más importantes que afectan a la emisión de contaminantes en motores diesel), se ha empleado el método denominado “tiempo de mezcla”, que permite calcular la cantidad de aire que se mezcla en cada instante con el

combustible (proceso de combustión) o con los productos de la combustión (proceso de dilución), a partir de las condiciones instantáneas existentes en el interior del cilindro (densidad del aire y fracción másica de oxígeno). Este método estima, por un lado, la velocidad de mezcla combustible/aire a partir de la interpolación entre las señales de tasa de inyección y de tasa de liberación de calor, y se fundamenta en la teoría de chorros turbulentos de Spalding (tal y como se muestra en el apartado 5.3.4) y su adaptación a motores diesel ha sido inicialmente propuesto por Arrègle y col. [20][21] a través del parámetro *ACT* (*Apparent Combustion Time*). Por otro lado, en el modelo desarrollado también se calcula la velocidad de dilución de los productos quemados con el exceso de aire a partir de la extrapolación de la tasa de mezcla combustible/aire a los instantes posteriores a la combustión y hasta la homogeneización total de los gases en la cámara, basándose en el hecho de que si un paquete de combustible tiene la cantidad de movimiento necesaria para mezclarse con el aire circundante a una determinada velocidad, es razonable suponer una cierta conservación de tal cantidad de movimiento tras la combustión como para mantener cierta continuidad en la posterior dilución de los productos quemados. La generalización del parámetro *ACT* para su extrapolación al proceso de dilución ha motivado la re-denominación de “*tiempo de mezcla*” (*TM*).

5. Como es sabido, existe un cierto desfase a lo largo del ciclo termodinámico del motor entre las curvas de consumo instantáneo de combustible y de liberación de calor. La causa radica en la disociación que sufren los productos de la combustión como consecuencia de las altas temperaturas que alcanzan, al ser dicha disociación un proceso endotérmico. Sin embargo, se ha comprobado que los errores cometidos no son muy importantes (menores del 5%), siendo más notables a medida que aumenta el régimen de giro y el grado de carga del motor [16]. Esto último se justifica porque altos grados de carga favorecen elevados niveles de temperatura en la cámara, y elevados regímenes de giro dificultan la transmisión de calor a las paredes de la misma (menores tiempos de residencia), circunstancias ambas que alargan el periodo angular de enfriamiento de la masa quemada, y por tanto la recuperación del calor total liberado.
6. Los elevados niveles de sobrealimentación y las altas presiones de inyección con las que actualmente se trabaja en motores diesel han provocado que el proceso de combustión global en este tipo de equipos tienda a ser difusivo en su totalidad a cambio de reducir considerablemente la fase premezclada. Mientras que en llamas premezcladas el dosado de combustión suele ser muy variable, adoptando normalmente valores menores que el estequiométrico [22], en llamas difusivas esta variable es más constante y adopta valores estequiométricos o ligeramente ricos [17][18][19]. Por estas razones, en este trabajo se ha considerado un valor de dosado de combustión ligeramente rico, cuya selección se realiza en el apartado 5.4.3 por ajuste entre los resultados de NO modelados y los obtenidos experimentalmente, asumiéndose además que dicho dosado es el mismo para todos los paquetes de combustible considerados.
7. Para que el modelo proporcione resultados más realistas, se ha considerado el intercambio de masas entre paquetes de combustible, pero sin perjudicar la independencia de cada uno de ellos. Para ello se asume la hipótesis consistente en la desaparición como entidad independiente de un paquete de combustible cuando éste ha englobado la cantidad de aire correspondiente al dosado relativo global existente en la cámara de combustión. A partir de dicho instante, el

paquete se mezcla con el oxidante en exceso que queda remanente en la cámara de combustión, actualizándose en ese momento la composición y temperatura de dicha masa en exceso, de tal forma que si ésta se compone inicialmente de aire puro, pasa a incorporar cierta cantidad de productos quemados. Este oxidante cada vez más “enrarecido” es el que va diluyendo los paquetes subsiguientes hasta la completa homogeneización en la cámara. En el caso de existencia de recirculación de gases de escape o de que la fracción de gases residuales del ciclo previo no sea despreciable, la composición de la masa del oxidante excedentario no sería aire puro ni tan siquiera para diluir el primer paquete de combustible.

8. Como ya se ha comentado en los capítulos anteriores, el gran número de reacciones y especies involucradas en el proceso de combustión obliga a considerar un esquema cinético reducido que contemple únicamente algunas de estas especies y reacciones. Las razones que han llevado a la selección de las especies y reacciones consideradas en esta tesis doctoral ya han sido explicadas en el capítulo 4.

5.3.2. Ficheros de entrada

Tal y como se ha mencionado con anterioridad, los ficheros temporales de entrada al modelo cinético adaptado a condiciones de motor son los medidos experimentalmente en ensayos de motor (presión instantánea y levantamiento de la aguja del inyector) y los resultantes del diagnóstico de la combustión [8][9]. La desconexión entre el modelado químico y otros procesos físicos tales como transferencia de calor, evolución del chorro, atomización del combustible, etc., cuyos efectos están considerados indirectamente a través de los mencionados ficheros de entrada, permite una simplificación de la estructura del modelo. La interacción entre el modelo cinético y el modelo de diagnóstico puede observarse de forma esquemática en la figura 5.2. Los ficheros de entrada requeridos por el modelo de emisiones son los siguientes:

- Señal de presión instantánea en el cilindro (p) obtenida con un transductor piezoeléctrico, y tratada con el procedimiento descrito en [9].
- Temperatura media del gas en el interior de la cámara (T_m), proporcionada también por el modelo termodinámico de diagnóstico.
- Temperatura de reactivos (T_{sq}), obtenida mediante la aplicación del modelo de diagnóstico a la señal de presión en el cilindro en condiciones de motor arrastrado.
- Fracción de calor liberado (F_{QL}) proporcionado por el modelo termodinámico de diagnóstico [8].
- Señal instantánea de levantamiento de aguja del inyector.

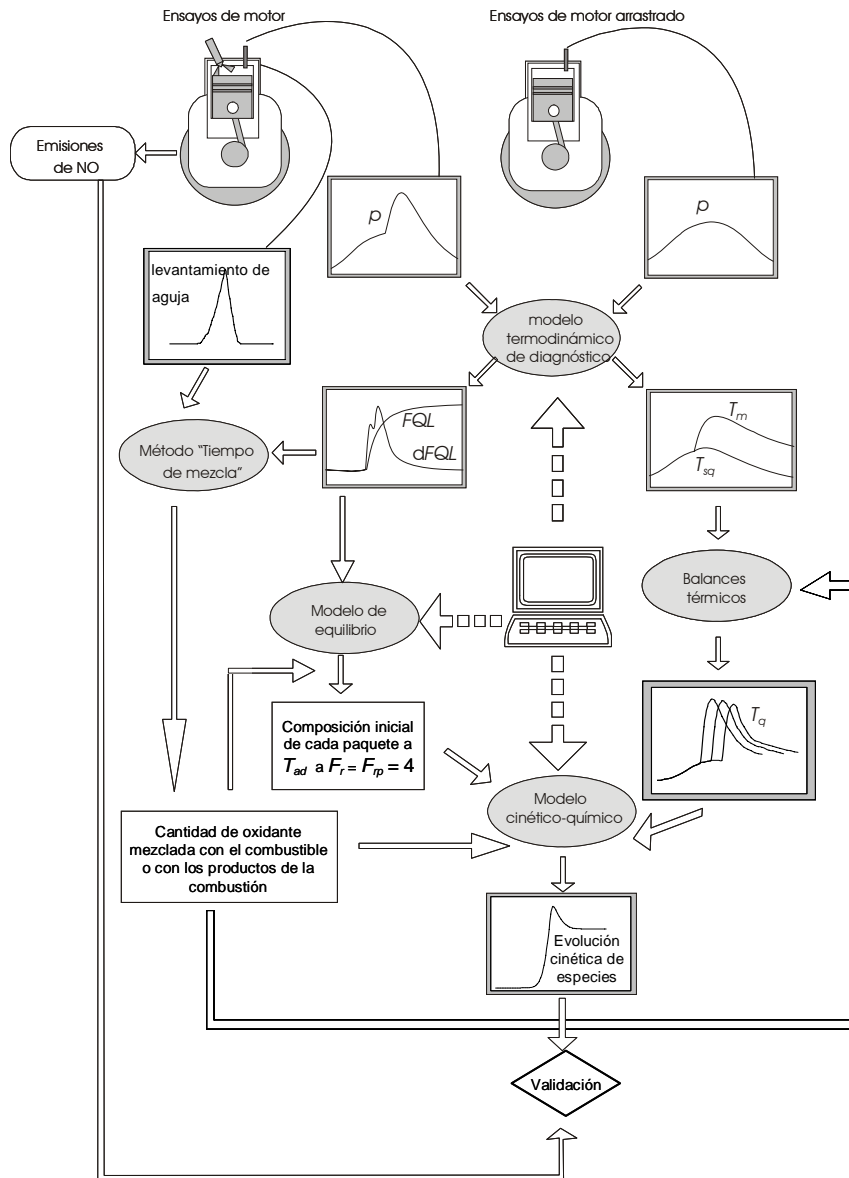


Figura 5.2. Interacción entre el modelo de emisiones planteado y el modelo termodinámico de diagnóstico

5.3.3. Cálculo de la tasa de inyección

Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, uno de los ficheros de entrada requeridos por el modelo cinético-químico aplicado a condiciones de motor es la tasa de inyección de combustible. Sin embargo, los datos que se obtienen de los ensayos experimentales son los correspondientes al levantamiento de aguja, por lo que es necesario transformarlos para poder ser empleados en el modelo. El método utilizado en este trabajo ha sido el propuesto por Armas en [7], el cual considera dos hipótesis:

- La forma de la tasa de inyección es igual a la del levantamiento de aguja.
- La cantidad de combustible inyectado es proporcional al área bajo la curva del levantamiento.

El área bajo la curva del levantamiento de aguja se calcula mediante la ecuación (5.9):

$$A_{iny} = \int_{\theta_{SOI}}^{\theta_{EOI}} L(\theta) \cdot d\theta = \sum_{\theta_{SOI}}^{\theta_{EOI}} L_{\theta} \cdot \Delta\theta \quad (5.9)$$

donde θ_{SOI} es el ángulo en el cual se inicia el proceso de inyección, θ_{EOI} el ángulo correspondiente al final de la inyección, $L(\theta)$ es la curva de levantamiento de aguja con respecto al ángulo θ , L_{θ} es el valor medido del levantamiento de aguja en el ángulo θ y $\Delta\theta$ el intervalo angular. Conociendo el valor de la masa de combustible inyectada en un determinado ensayo experimental (m_f), se determina el coeficiente de proporcionalidad K como sigue:

$$K = \frac{m_f}{A_{iny}} \quad (5.10)$$

Por tanto, la masa de combustible inyectada en cada intervalo de tiempo angular es:

$$m_{f,\theta} = \frac{L_{\theta} + L_{\theta-\Delta\theta}}{2} \cdot K \cdot \Delta\theta \quad (5.11)$$

y la masa de combustible inyectada acumulada en cada instante viene dada por la ecuación (5.12),

$$m_{f\text{ acum},\theta} = \sum_{\theta_{SOI}}^{\theta} m_{f,\theta} \quad (5.12)$$

La fracción de masa de combustible inyectado hasta un instante dado con respecto al total inyectado es la variable que se utiliza en el modelo cinético-químico aplicado a condiciones de motor. A modo de ejemplo, en la figura 5.3 se representan los valores de levantamiento de aguja obtenidos experimentalmente y sus correspondientes valores de fracción de masa de combustible inyectada, según el método explicado.

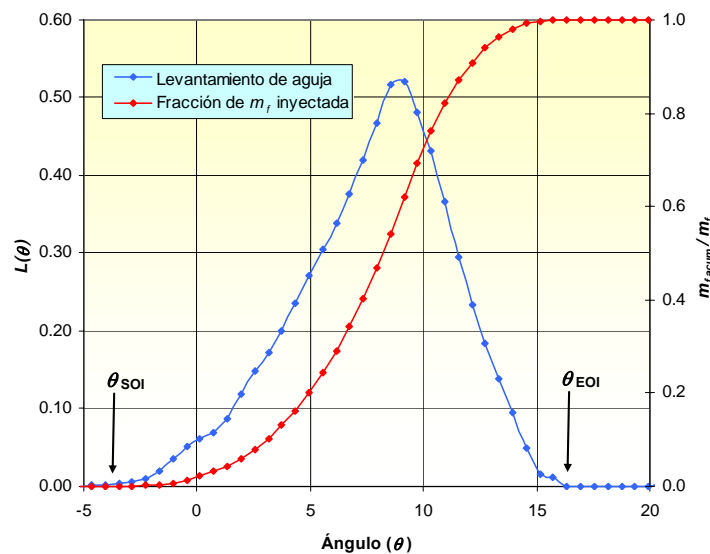


Figura 5.3. Ejemplo de curva de levantamiento de aguja ($L(\theta)$) y fracción de masa de combustible inyectada

5.3.4. Simulación del proceso de mezcla con el oxidante

Aunque la relación combustible/aire en el frente de llama tiene un valor muy cercano al estequiométrico o ligeramente rico, la rapidez con la que disminuye esta relación desde el momento de la inyección del combustible hasta alcanzar el frente de llama es la primera incertidumbre que se debe resolver cuando se modela la combustión diesel. Además, como es sabido, los motores diesel trabajan con un exceso de aire considerable en todo su rango de funcionamiento. Este exceso de aire no participa en el proceso de combustión, pero su mezcla con los productos formados localmente al quemarse una porción de combustible provoca, por una parte, un descenso en el nivel de temperatura de los mismos y, por otra, cambios en la composición de dichos productos como consecuencia de las reacciones químicas entre éstos y los componentes de dicho aire. La rapidez con la que se produce este proceso de dilución/enfriamiento también constituye una de las grandes incertidumbres asociadas al modelado de la combustión diesel.

Para calcular la relación combustible/oxidante instantánea (es decir, el dosado relativo local, F_r) de cada paquete considerado, se ha utilizado un método que permite relacionar la cantidad de aire mezclada con el combustible (proceso de combustión) o con los productos de la combustión (proceso de dilución), con algunos de los parámetros físicos instantáneos más representativos de las condiciones en el interior del cilindro (concentración de oxígeno, densidad del gas). Este método está basado en la teoría de chorros turbulentos de Spalding, la cual permite resolver el problema de un chorro gaseoso inyectado en un gas estático cuyas propiedades sean similares, y donde no se produzca combustión (es decir, se asume un chorro gaseoso, isotérmico, incompresible y laminar). Partiendo de ciertas hipótesis, se llega a la ecuación (5.13), que relaciona la concentración de combustible (f) en el eje del chorro con la distancia recorrida por el chorro desde el inyector (x):

$$\frac{1}{f} = \frac{m_f + m_a}{m_f} \propto \frac{x}{d} \quad (5.13)$$

siendo m_f la masa de combustible, m_a la masa de aire y d el diámetro del inyector. Se deduce de la ecuación anterior que la concentración del combustible gaseoso en el chorro en un determinado momento es inversamente proporcional a la distancia recorrida desde el inyector y directamente proporcional al diámetro del mismo.

Una de las hipótesis planteadas por Spalding es que la densidad del chorro permanece constante. Cuando los pesos moleculares o las temperaturas de los gases inyectado y ambiente (gasoil y aire respectivamente en el caso de los motores diesel) son muy diferentes, la asunción de esta hipótesis puede producir errores importantes en los resultados [23]. Para eliminar esta hipótesis y tener en cuenta el proceso de combustión, Thring y Newby realizaron un estudio [24] de chorro turbulento estacionario en combustión que demuestra la necesidad de tener en cuenta las variaciones de densidad debidas a la temperatura en el frente de llama. Para ello, los autores introducen el concepto de diámetro equivalente como aquel diámetro ficticio por el cual fluye un caudal másico de gas quemado idéntico al de gas sin quemar, a igualdad de salto de presión. Basándose en la asunción de que el desarrollo global del chorro está gobernado por la cantidad de movimiento total inyectada, los autores

extendieron este concepto al caso de un gas (combustible gaseoso) inyectado en un ambiente de densidad diferente. Planteando la condición de igualdad de flujo de cantidad de movimiento real y ficticio, se puede despejar la expresión del diámetro equivalente, cuyo uso ha sido comprobado experimentalmente [25],

$$\rho_f \cdot u_0^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_0^2 = \rho_a \cdot u_0^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{eq}^2 \rightarrow d_{eq} = d_0 \cdot \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_a}} \quad (5.14)$$

siendo u_0 la componente axial de velocidad en la salida del orificio, ρ_f y ρ_a las densidades del combustible y del aire ambiental, respectivamente, d_0 el diámetro del orificio y d_{eq} el diámetro equivalente. Este diámetro equivalente sustituye al diámetro d que aparece en la ecuación (5.13), transformándose en la ecuación (5.15), en la que ya se tiene en cuenta la diferencia de densidades:

$$x \propto \left(\frac{m_f + m_a}{m_f} \right) \cdot d_0 \cdot \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_a}} \quad (5.15)$$

Teniendo en cuenta las expresiones (5.16), donde Y_{O_2} e $Y_{O_2,atm}$ son, respectivamente, las fracciones másicas de oxígeno en el interior de la cámara de combustión y en el aire puro, y m_i la masa del resto de especies presentes en la cámara:

$$Y_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_i} \quad \therefore \quad Y_{O_2,atm} = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{N_2}} \quad (5.16)$$

se puede desarrollar la ecuación (5.15) para obtener la expresión (5.17):

$$\begin{aligned} x &\propto \left(\frac{m_{O_2} + m_i}{m_f} + 1 \right) \cdot d_0 \cdot \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_a}} \rightarrow x \propto \left(\frac{m_{O_2}}{m_f} \cdot \frac{1}{Y_{O_2}} + 1 \right) \cdot d_0 \cdot \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_a}} \rightarrow \\ x &\propto \left(\frac{m_{O_2} + m_{N_2}}{m_f} \cdot \frac{Y_{O_2,atm}}{Y_{O_2}} + 1 \right) \cdot d_0 \cdot \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_a}} \rightarrow x \propto \left(\frac{m_a}{m_f} \cdot \frac{Y_{O_2,atm}}{Y_{O_2}} + 1 \right) \cdot d_0 \cdot \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_a}} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Como $Y_{O_2,atm}$ siempre es mayor que Y_{O_2} , y además m_a es mucho mayor que m_f , el término unidad de la ecuación anterior se puede despreciar. Por otro lado, para relacionar la distancia existente entre el inyector y la posición de la llama, x , con el tiempo transcurrido hasta alcanzar dicha distancia, denominado este último *tiempo de mezcla*, TM , se emplea la ecuación (5.18):

$$TM = \int \frac{dx}{u} \quad (5.18)$$

donde u es la velocidad axial para un chorro gaseoso. El perfil de velocidad se expresa como:

$$\frac{u}{u_0} \propto \frac{d_{eq}}{x} \quad (5.19)$$

Reagrupando estas tres últimas ecuaciones ((5.17), (5.18) y (5.19)) se llega a la ecuación (5.20):

$$TM \propto \frac{x^2}{2} \cdot \frac{1}{u_0 \cdot d_{eq}} \propto \left[\left(\frac{m_a}{m_f} \right) \cdot \frac{Y_{O_2, atm}}{Y_{O_2}} \right]^2 \cdot d_0^2 \cdot \frac{\rho_f}{\rho_a} \cdot \frac{1}{2 \cdot u_0 \cdot d_0} \cdot \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_f}} \quad (5.20)$$

y simplificando:

$$TM \propto \left[\left(\frac{m_a}{m_f} \right) \cdot \frac{Y_{O_2, atm}}{Y_{O_2}} \right]^2 \cdot \frac{d_0}{u_0} \cdot \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_a}} \quad (5.21)$$

Como $Y_{O_2, atm}$, d_0 , u_0 y ρ_f son constantes para un motor dado, la ecuación anterior se puede simplificar como sigue:

$$TM \propto \left[\left(\frac{m_a}{m_f} \right) \cdot \frac{1}{Y_{O_2}} \right]^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{\rho_a}} \quad (5.22)$$

Experimentalmente se ha demostrado [26] que la dependencia del tiempo de mezcla con la fracción de oxígeno en la mezcla gaseosa no es proporcional a $Y_{O_2}^{-2}$ sino a $Y_{O_2}^{-0.5}$. Esto es debido a que la teoría de Spalding para chorros gaseosos no tiene en cuenta el efecto de la combustión. Cuando ésta existe, aparece un efecto de reducción de englobamiento de aire debido a la liberación de calor por la reacción de combustión [27][28][29][30]. Este efecto de reducción del englobamiento se puede cuantificar en $Y_{O_2}^{3/2}$, que multiplicado por $Y_{O_2}^{-2}$ da como resultado la relación experimental, es decir, $Y_{O_2}^{-0.5}$. Por tanto, la ecuación (5.22) se convierte en la (5.23), donde K es una constante de ajuste, dependiente, entre otros factores, del tipo de motor:

$$TM = K \cdot \left[\left(\frac{m_a}{m_f} \right) \cdot \frac{1}{Y_{O_2}} \right]^{0.5} \cdot \sqrt{\frac{1}{\rho_a}} \quad (5.23)$$

El método *tiempo de mezcla* es una generalización del concepto *ACT*, que fue desarrollado por Arrègle et al. [20][21] con el objetivo de obtener la curva de *FQL* partiendo de las variables instantáneas que controlan el proceso de combustión por difusión (tasa de inyección de combustible, densidad y fracción másica de oxígeno en el interior del cilindro, etc.). Sin embargo, y puesto que el modelo de emisiones planteado requiere conocer el valor del dosado relativo local instantáneo de cada paquete de combustible, en este trabajo se ha reordenado la ecuación (5.23) para obtener dicho valor conocido el tiempo transcurrido desde que el paquete ha sido inyectado (proporcionado por la tasa de inyección) hasta el instante considerado (ecuación (5.24)),

$$F_{rt,z} = \frac{K_z^2}{F_e \cdot TM_{t,z}^2 \cdot Y_{O_2,t} \cdot \rho_{a,t}} \quad (5.24)$$

donde z se refiere al paquete de combustible seleccionado, y $TM_{t,z}$ es el tiempo transcurrido desde que el paquete de combustible z es inyectado ($t_{iny,z}$) hasta el instante de tiempo t considerado. La constante K_z para cada paquete de combustible se obtiene previamente a los cálculos cinéticos sustituyendo las variables de la ecuación (5.24) por los valores correspondientes al instante en el que $F_{rt,z} = F_{rc}$, de modo que se asegura que dicho paquete ha sufrido un proceso de combustión completa al alcanzar la curva de FQL (uno de los ficheros de entrada al modelo). El procedimiento descrito se ha empleado tanto durante el proceso de combustión de cada paquete de combustible como durante la dilución de los productos generados por dicho paquete con el aire en exceso.

5.3.5. Estructura del modelo

Tal y como se esquematiza en la figura 5.4, y de acuerdo con las medidas experimentales de quimioluminiscencia obtenidas por Dec, cada paquete de combustible sufre diferentes procesos químicos y físicos. Su composición se mantiene constante durante el periodo de tiempo transcurrido entre la inyección de dicho paquete (definido por $t_{iny,z}$) y el momento en el cual se ha englobado la cantidad de aire necesaria para obtener una mezcla rica premezclada con un dosado relativo local igual a 4 ($F_r = F_{rp} = 4$). Cuando se alcanza esta última condición, se asume un proceso de autoignición de esa mezcla rica a la temperatura adiabática de llama correspondiente, después de la cual la composición del paquete de combustible es la correspondiente al equilibrio químico en esas condiciones (que consiste principalmente en CO , H_2 , CH_4 , H_2O , HCN y compuestos de tipo C_2). Una composición similar ha sido obtenida en otros trabajos que simulan la cinética de oxidación del combustible diesel previo a la combustión premezclada, usando para ello un mecanismo cinético detallado para combustibles de sustitución del gasóleo [31][32].

Después del proceso de autoignición anterior, los productos de la combustión premezclada rica continúan mezclándose con aire y sufriendo un proceso de calentamiento que pasa por las temperaturas adiabáticas de llama correspondientes a las condiciones existentes en cada instante (temperatura de reactivos, presión y dosado relativo local). La composición instantánea del paquete durante dicho proceso de mezcla-calentamiento viene dada por el mecanismo cinético de reacción presentado en el capítulo 4, tal y como se indica en la figura 5.4, en la cual se representa una trayectoria genérica sufrida por un paquete de combustible desde su inyección hasta su completa dilución. En el instante en el que el englobamiento de aire desde la inyección del paquete considerado es tal que la mezcla combustible/aire en dicho paquete alcanza el valor del dosado relativo local de combustión ($F_r = F_{rc}$), los productos de la combustión premezclada rica se han convertido en los correspondientes a un proceso de combustión completa, como el que tiene lugar en la llama difusiva generada en la periferia del chorro, teniendo lugar dicha conversión completa en el instante $t_{comb,z}$, definido por el fichero de FQL .

Después de la combustión completa, los productos se diluyen con el exceso de aire existente en la cámara, hasta alcanzar un valor de dosado relativo local igual al dosado relativo global del motor ($F_r = F_{rg}$). En ese momento, el paquete de combustible

desaparece, y la composición y la temperatura del aire en exceso son actualizadas con la información del paquete extinguido. Durante dicho proceso de dilución-enfriamiento, la composición instantánea del paquete también es la resultante del mecanismo cinético de reacción mostrado en el capítulo anterior (tal y como se muestra en la figura 5.4). La evolución de temperatura que sufre un paquete de combustible durante el proceso de dilución se calcula realizando el balance térmico entre la temperatura de dicho paquete en el instante anterior (siendo el valor inicial de dicha temperatura la adiabática de llama alcanzada cuando el dosado relativo local del paquete es el de combustión) y la temperatura de reactivos con los que se mezcla. Dicha temperatura de reactivos es la proporcionada por el fichero de entrada (T_{sq}) hasta el momento en el que el primer paquete alcanza el dosado relativo global en la cámara, instante a partir del cual la temperatura de reactivos se actualiza en función de la temperatura del aire en exceso remanente (T_{sq}) y la temperatura de los paquetes que alcanzan dicho valor de F_{rg} , denominándose temperatura de mezcla (T_{mezcla}) y calculándose mediante la ecuación (5.25):

$$m_{mezcla} \cdot c_{p,mezcla} \cdot T_{mezcla} + \sum_{z=1}^{n^{\circ} \text{ paquetes}} m_z \cdot c_{p,z} \cdot T_{q,z} = m_{total} \cdot \overline{c_p} \cdot T_m \quad (5.25)$$

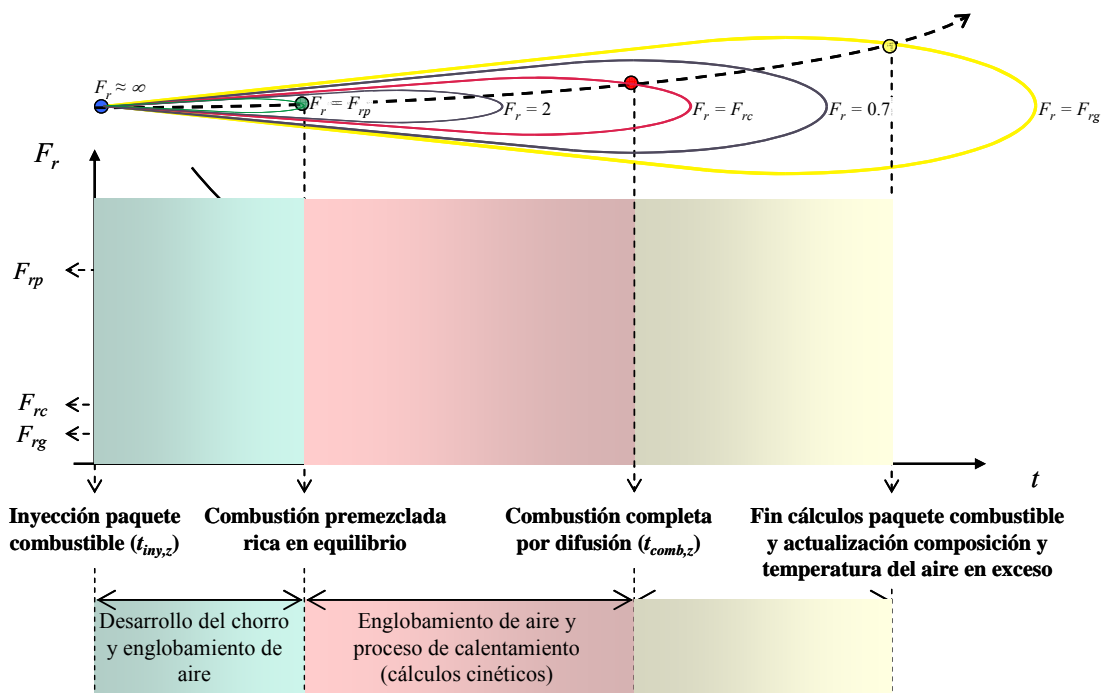


Figura 5.4. Desarrollo del chorro diesel y diferentes procesos considerados en el modelo

Por último, en la figura 5.5 se esquematiza la discretización de los fenómenos de inyección y de combustión (FQL), y se remarca como ejemplo la evolución del paquete de combustible número 16.

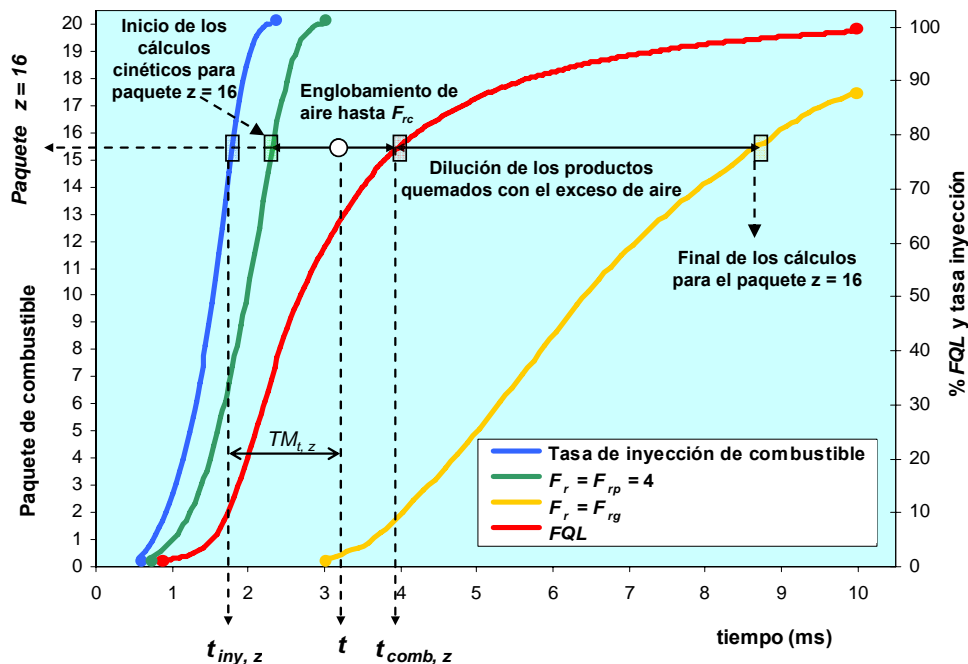


Figura 5.5. Discretización de los procesos de inyección y combustión y esquema computacional usado para los cálculos cinéticos

5.3.6. Resultados

En este apartado se presentan, a modo de ejemplo, algunos resultados obtenidos con el modelo cinético-químico adaptado a condiciones de motor, en los que se muestran las evoluciones de temperatura y dosado relativo local de los paquetes de combustible considerados (figura 5.6), así como de algunas especies presentes en el esquema cinético como son el NO, NO₂, N₂O, NH₃, HCN, CH₄, CO₂, H₂O, CO, SO₂, OH, HO₂, H y O (figuras 5.7 a 5.13). Las condiciones operativas del motor en el ensayo experimental utilizado como ejemplo son 700 bar de presión de inyección, $F_{rg} = 0.5$ y un avance a la inyección de 5° bTDC (antes del punto muerto superior, *before Top Dead Centre*). Para mayor claridad de las figuras se ha optado por dibujar sólo los datos de los paquetes de combustible impares ($z = 1, 3, 5, \dots, 19$), y del último paquete ($z = 20$). También se muestra en las figuras 5.7 a 5.13 la evolución de la concentración total en la cámara de combustión de la especie representada en cada figura (línea negra gruesa). Cabe aclarar que la concentración de especies correspondiente a cada paquete (ppm) considera la masa de combustible de dicho paquete más el aire que se va mezclando con el mismo (es decir, concentración local en la zona quemada para cada paquete), mientras que en la concentración total de una especie (ppm) se ha considerado toda la masa encerrada en la cámara de combustión (es decir, la concentración global, en la cual el último valor corresponde a la emisión de dicha especie producida por el motor).

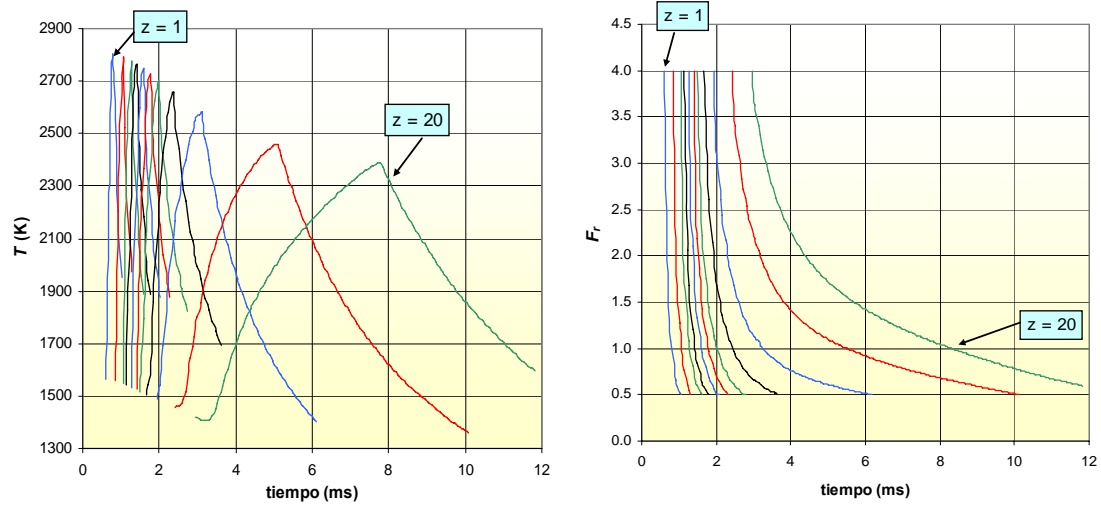


Figura 5.6. Evolución de la temperatura (izq.) y de F_r (der.) de los paquetes de combustible

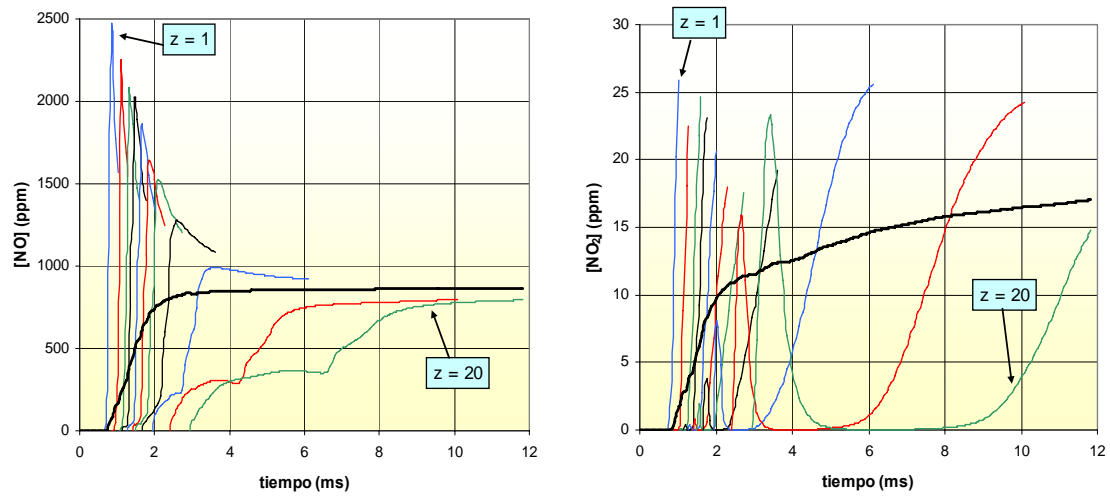


Figura 5.7. Evolución de la concentración de NO (ppm) y NO_2 (ppm) de los paquetes de combustible

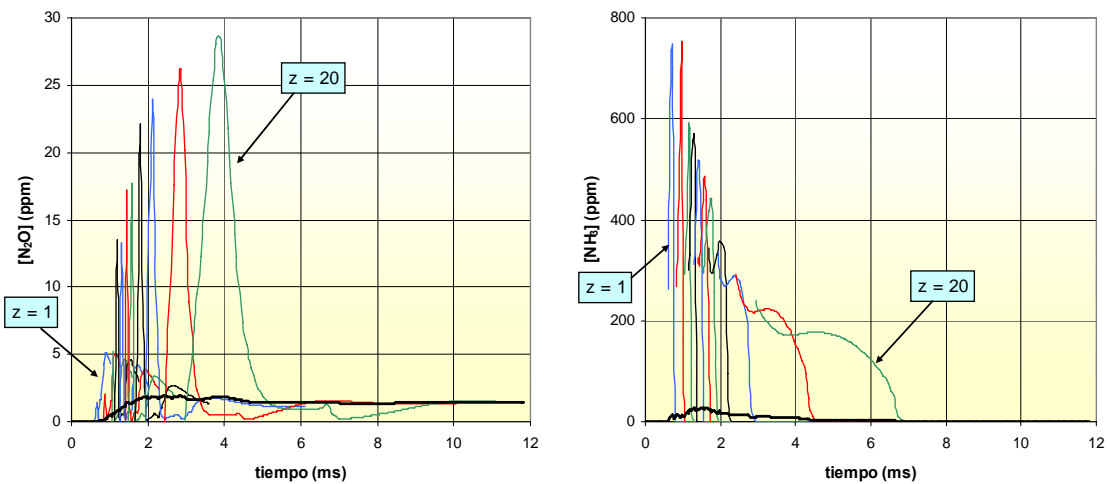


Figura 5.8. Evolución de la concentración de N_2O (ppm) y NH_3 (ppm) de los paquetes de combustible

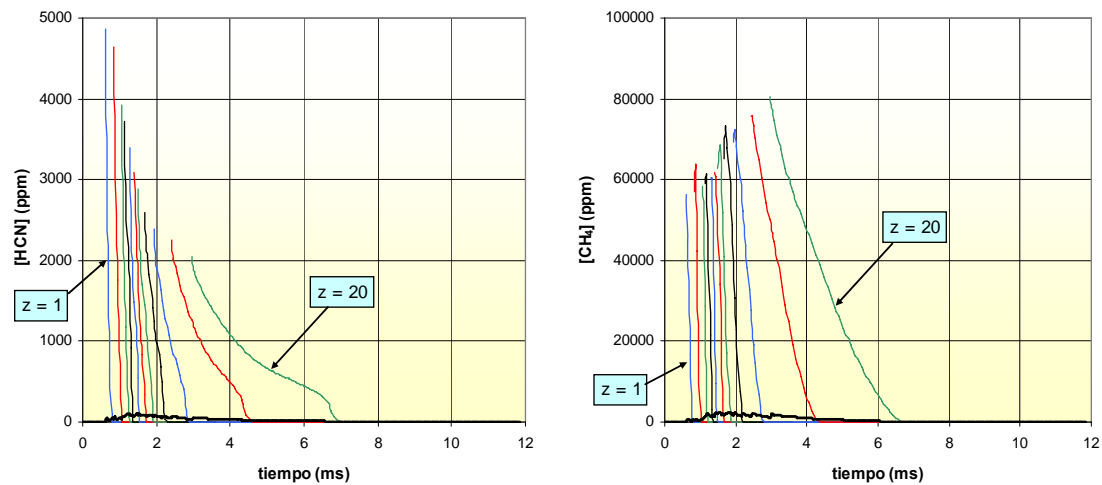


Figura 5.9. Evolución de la concentración de HCN (ppm) y CH_4 (ppm) de los paquetes de combustible

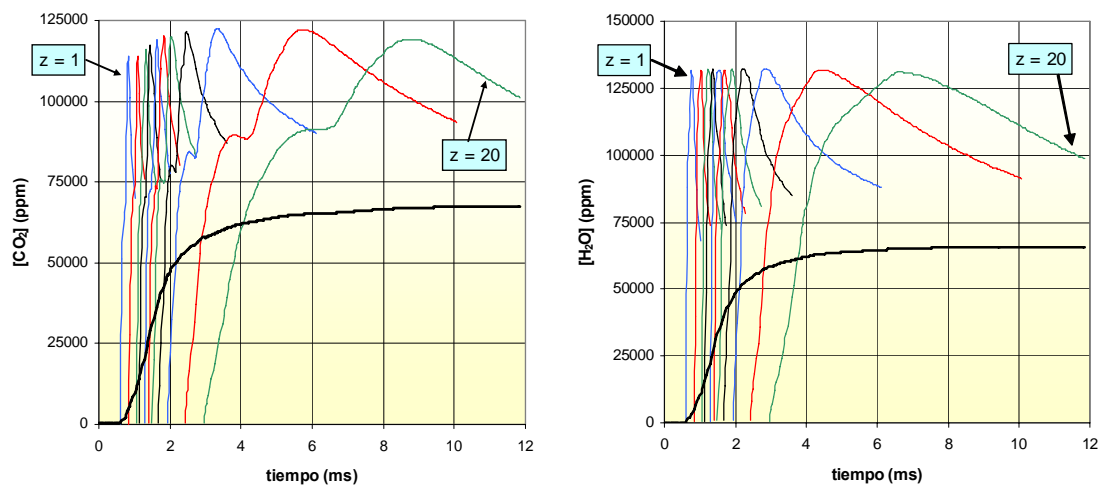


Figura 5.10. Evolución de la concentración de CO_2 (ppm) y H_2O (ppm) de los paquetes de combustible

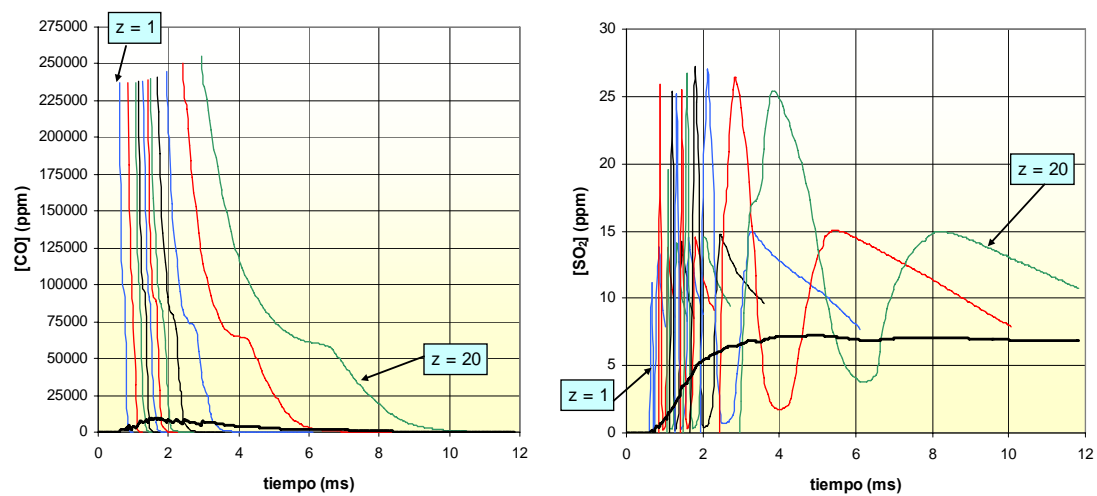


Figura 5.11. Evolución de la concentración de CO (ppm) y SO_2 (ppm) de los paquetes de combustible

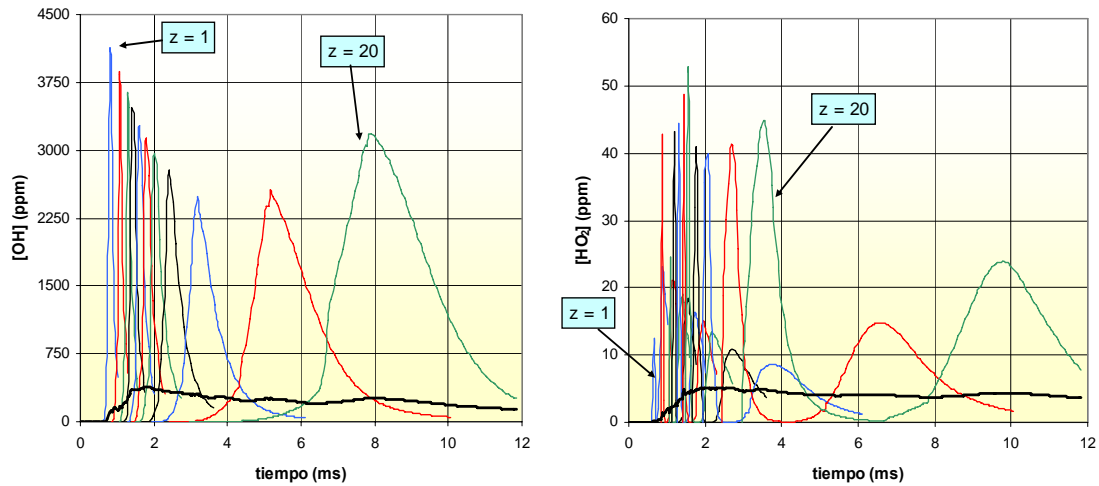


Figura 5.12. Evolución de la concentración de OH (ppm) y HO_2 (ppm) de los paquetes de combustible

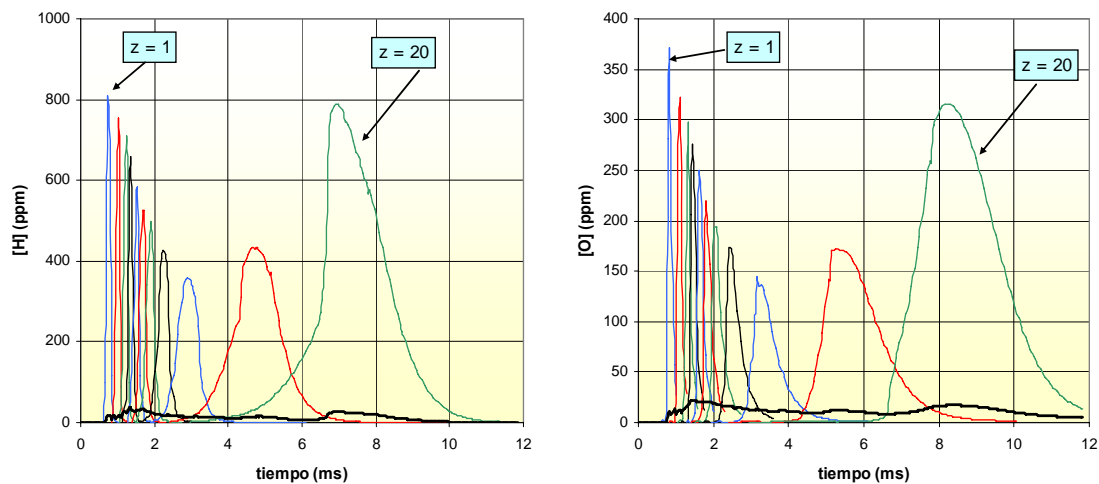


Figura 5.13. Evolución de la concentración de H (ppm) y O (ppm) de los paquetes de combustible

Como se puede observar en la figura 5.6, es el combustible inyectado en los primeros instantes del proceso de inyección el que alcanza las temperaturas locales más altas, como consecuencia de una mayor temperatura de reactivos (debido a la mayor compresión), y de un proceso de mezcla con el aire muy rápido (debido a la gran disponibilidad de oxígeno presente en la cámara de combustión). Conforme progresa el proceso de combustión, las temperaturas locales de los paquetes de combustible que han sido inyectados con posterioridad alcanzan valores máximos menores, debido a la disminución en la temperatura de reactivos (al avanzar el proceso de expansión) y a una velocidad de mezcla con el aire menor, siendo esta última debida a la disminución en la fracción másica de oxígeno presente en la cámara como consecuencia del “enrarecimiento” del aire provocado por la dilución de los productos de los paquetes de combustible anteriores.

Las distribuciones de temperatura y de F_r observadas en la figura 5.6 tienen una gran influencia en el proceso de formación de especies, como se puede observar en las figuras 5.7 a 5.13. Debido a las mayores temperaturas locales alcanzadas en los primeros instantes del proceso, la concentración de NO, tanto pico como final, para los

paquetes de combustible quemados en dichos instantes es muy elevada, contribuyendo en gran medida al incremento en la concentración total de NO presente en la cámara de combustión (línea negra gruesa). También cabe señalar que, aunque las reacciones de formación y destrucción de NO tienen lugar durante todo el proceso (como se vio en el apartado 4.3.4), el mayor peso de las primeras provoca que la concentración de NO en la cámara de combustión aumente hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual se mantiene constante como consecuencia, mayoritariamente, de la congelación de las reacciones provocadas por descensos en la temperatura. En cuanto al NO₂ (figura 5.7 derecha), se observa que dicha especie se forma principalmente una vez finalizado el proceso de combustión como consecuencia de la oxidación del NO. Sin embargo, en los últimos paquetes, al englobar aire cada vez más “enrarecido”, existe también formación de NO₂ durante los primeros instantes del proceso de calentamiento-combustión, debido a la presencia de NO en dicho aire, destruyéndose posteriormente esta cantidad inicial de NO₂ al producirse la combustión completa. En la figura 5.8 izquierda se observa que la formación de N₂O es relativamente importante a bajas temperaturas (1700-1800 K) y cuando el aire que se mezcla con los paquetes de combustible está más “enrarecido” (últimos paquetes de combustible), mientras que a altas temperaturas se oxida prácticamente la totalidad del N₂O formado.

La presencia de especies importantes en el mecanismo súbito, como el NH₃ y el HCN, es significativa para dosados relativos elevados y para los primeros paquetes de combustible, destruyéndose estas especies intermedias durante el proceso de combustión. El CH₄ está presente de forma muy significativa en la composición inicial de cada paquete de combustible, oxidándose conforme aumenta la temperatura y desapareciendo por completo instantes antes de la combustión completa ($F_r = F_{rc}$). La concentración de CO₂ y H₂O (figura 5.10), como era de esperar, alcanza su máximo valor para cada paquete de combustible en el instante de la combustión completa, momento a partir del cual disminuye la concentración local de estos compuestos como consecuencia de la dilución con el oxidante en exceso.

La concentración de radicales H, O y OH está estrechamente relacionada con la concentración de combustible (siendo las concentraciones de CO y CH₄ los indicadores principales de dicha concentración), ya que son los responsables de su oxidación, de manera que cuando finaliza el proceso de combustión de un paquete la concentración de estos radicales aumenta. Por último, cabe destacar que el SO₂ es la especie sulfurada más importante emitida por un motor diesel, observándose como es lógico que la formación de dicho compuesto, al igual que ocurre con el CO y al contrario de lo que le sucede al NO, está ligada al proceso de oxidación del combustible, siendo la dilución de los productos quemados con el aire en exceso poco influyente en la emisión de SO_x.

5.4. Análisis de la emisión de NO en un motor diesel

5.4.1. Instalación experimental

El motor empleado para la realización de los ensayos experimentales es un motor diesel monocilíndrico cuyas características geométricas y de funcionamiento se detallan en este apartado. Dicho motor está acoplado a un freno eléctrico y está equipado con la instrumentación necesaria para medir y controlar tanto los parámetros requeridos por el modelo termodinámico de diagnóstico como las variables necesarias para contrastar los resultados del modelo de emisiones, siendo el NO la especie sobre la

cual se ha centrado dicha validación experimental. En la figura 5.14 se muestra un esquema completo de la instalación experimental.

- Motor base y pistón:
 - Tipo: motor diesel de inyección directa de 4 tiempos.
 - Número de cilindros: 1
 - Diámetro: 90 mm.
 - Carrera: 90 mm.
 - Longitud de la biela: 160 mm.
 - Cilindrada unitaria: 572 cm³.
 - Relación de compresión geométrica: 16.85:1
- Culata y distribución:
 - Número de válvulas de admisión: 1
 - Número de válvulas de escape: 1
 - Coeficiente de torbellino medio: 2.15
 - Avance a la apertura de la admisión: 6°
 - Retraso al cierre de la admisión: 28°
 - Avance a la apertura del escape: 27°
 - Retraso al cierre del escape: 15°
- Sistema de inyección:
 - Tipo: Common Rail (Ganser-Hydromag AG).
 - Regulación de presión: manual.
 - Inyector centrado en la cámara de combustión.
 - Nº de orificios del inyector: 5
 - Ángulo cónico: 140°
 - Diámetro de los orificios: 0.19, 0.23 y 0.27 mm.
 - Rango de presión de trabajo: 300-1200 bar.
 - Levantamiento de la aguja: 0.25 mm.

Un requisito indispensable al planificar cualquier tipo de estudio paramétrico experimental es la consideración, no solamente de los parámetros necesarios para obtener la información requerida, sino también de aquellos parámetros que deben permanecer estables y que permiten disminuir el nivel de incertidumbres en las medidas con el fin de aumentar la fiabilidad de los resultados obtenidos. Por esta razón se presenta una clasificación de todos estos parámetros, diferenciando los que, por su importancia, deben ser controlados y los que en un determinado momento puede resultar necesario variar según las exigencias del ensayo.

- Parámetros de control del ensayo:
 - Régimen de giro: medido con un tacómetro digital.
 - Temperatura del refrigerante.
 - Temperatura del lubricante.
 - Temperatura del aire de admisión.
 - Temperatura del combustible.

Presión de admisión.

Contrapresión de escape.

Presión de inyección: medida con un manómetro y fijada con un sistema de regulación manual.

- Parámetros de medida y derivados (variables medias):

Condiciones ambientales: presión y temperatura atmosféricas y humedad relativa.

Par: medido mediante célula de carga acoplada a un freno eléctrico.

Gasto de aire: medido mediante caída de presión en una tobera tipo Tecner TG-35.

Gasto de combustible: su medida se realiza con un medidor gravimétrico modelo AVL 730.

Temperatura de gases de escape.

Composición de los gases de escape: las emisiones de NO y CO se miden con un analizador modelo Horiba Mexa 1300L, cuyo principio de funcionamiento se basa en la no dispersión de radiación infrarroja (NDIR).

- Parámetros de medida y derivados (variables instantáneas):

Presión en cámara: medida con un transductor piezoeléctrico del tipo Kistler 6061B instalado en la culata. Se ha optado por tomar el valor medio correspondiente a 20 ciclos de funcionamiento.

Ángulo de giro del cigüeñal: medido con un codificador angular óptico del tipo AVL 364. Los ensayos se han realizado tomando 1200 puntos por ciclo, es decir, una señal cada 0.6° de giro del cigüeñal.

Levantamiento de la aguja del inyector: medida con un captador de desplazamiento y requerida tanto por el modelo termodinámico de diagnóstico, como por el modelo de emisiones para la determinación de la tasa de inyección del combustible en el interior de la cámara de combustión.

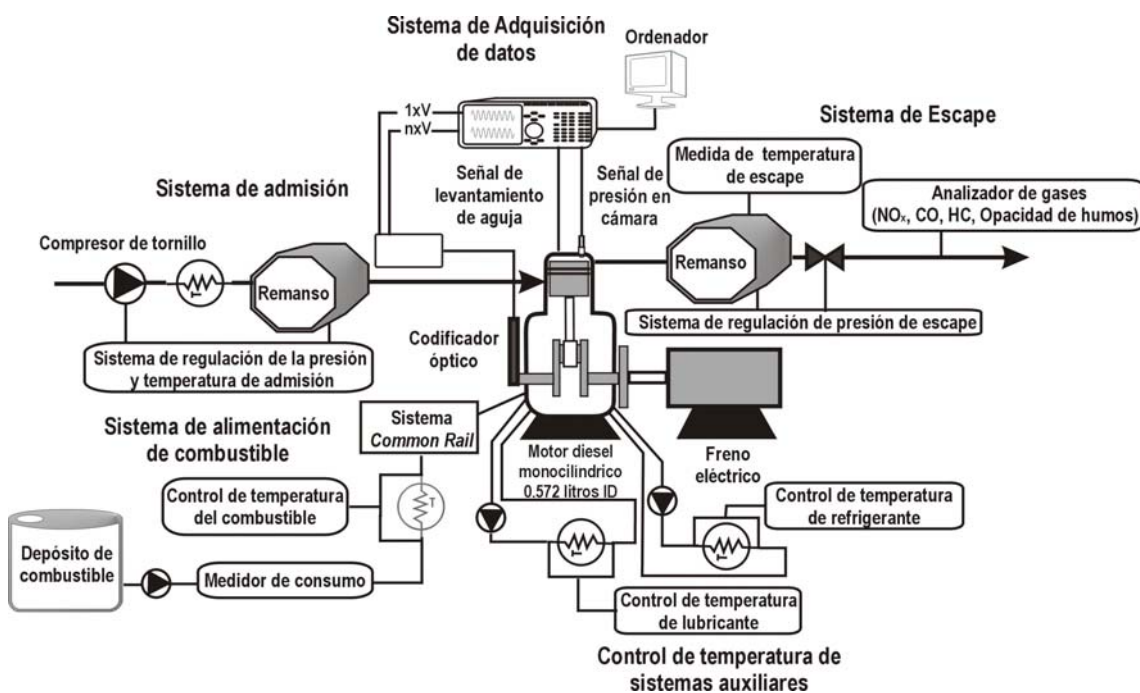


Figura 5.14. Esquema de la instalación experimental

5.4.2. Plan de ensayos

Los ensayos experimentales que a continuación se detallan fueron realizados en el Departamento de Máquinas y Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia y fueron usados en los trabajos previos realizados por Armas [7] y Hernández [33], y con ellos se pretende cubrir los siguientes objetivos:

- Evaluar la capacidad de predicción del modelo de emisiones que se desarrolla en esta tesis doctoral.
- Obtener información sobre las variables locales que controlan la formación y emisión de contaminantes en motores diesel, como son el proceso de mezcla combustible/aire tanto previo como posterior a la combustión y la temperatura instantánea de los productos de la combustión.
- Obtener información sobre el efecto que la presión de inyección, el avance y el grado de carga tienen tanto sobre la emisión de NO como sobre las variables locales anteriormente comentadas.

Cabe señalar que para la realización de este capítulo únicamente se ha tenido en cuenta un diámetro de los orificios del inyector (igual a 0.23 mm.) y, por lo tanto, variaciones en la presión de inyección o en la entrega de combustible tienen como consecuencia modificaciones en la duración del proceso de inyección y, consecuentemente, en la tasa de inyección. En la tabla 5.1 se muestran los valores de presión de inyección, avance y dosado relativo global para los 24 ensayos efectuados. Todos los ensayos se han realizado manteniendo el régimen de giro en un valor constante de 2250 rpm. Las presiones absolutas de admisión y escape también se han mantenido invariables en valores de 1.8 y 1.2 bar respectivamente, suponiendo un gasto de aire prácticamente constante. El dosado relativo global se ha variado modificando la entrega de combustible y la selección de los valores máximos de F_{rg} y del avance se ha efectuado por motivos de limitación de presión máxima en la cámara (150 bar) y de emisión de humos (4 en UB).

Como se puede observar en la tabla 5.1, para el ensayo número 15 no se consiguió ajustar el dosado relativo global a un valor de 0.5 y se consideró, por lo tanto, el valor más cercano posible, es decir, ($F_{rg} = 0.47$). Como ya se ha comentado, todos los resultados mostrados en los apartados siguientes se corresponden con el NO, debido a las importantes diferencias existentes entre los valores de CO modelados y experimentales, siendo dichas diferencias consecuencia de la relevancia que los procesos de oxidación parcial del combustible pueden tener en el motor ensayado, fenómenos no considerados de forma completa en el mecanismo de reacción propuesto.

Tabla 5.1. Plan de ensayos experimentales

n° Ensayo	Presión de inyección, p_{inv} (bar)					Avance (°)			F_{rg}		
	300	500	700	900	1100	0	5	10	0.43	0.47	0.5
1	•					•			•		
2	•						•		•		
3	•							•	•		
4	•					•					•
5	•						•				•
6	•							•			•
7		•				•			•		
8		•					•		•		
9		•						•	•		
10			•			•			•		
11			•				•		•		
12			•					•	•		
13			•			•					•
14			•				•				•
15			•					•		•	
16				•		•			•		
17				•			•		•		
18				•				•	•		
19					•	•			•		
20					•		•		•		
21					•			•	•		
22					•	•					•
23					•		•				•
24					•			•			•

5.4.3. Selección del dosado relativo de combustión

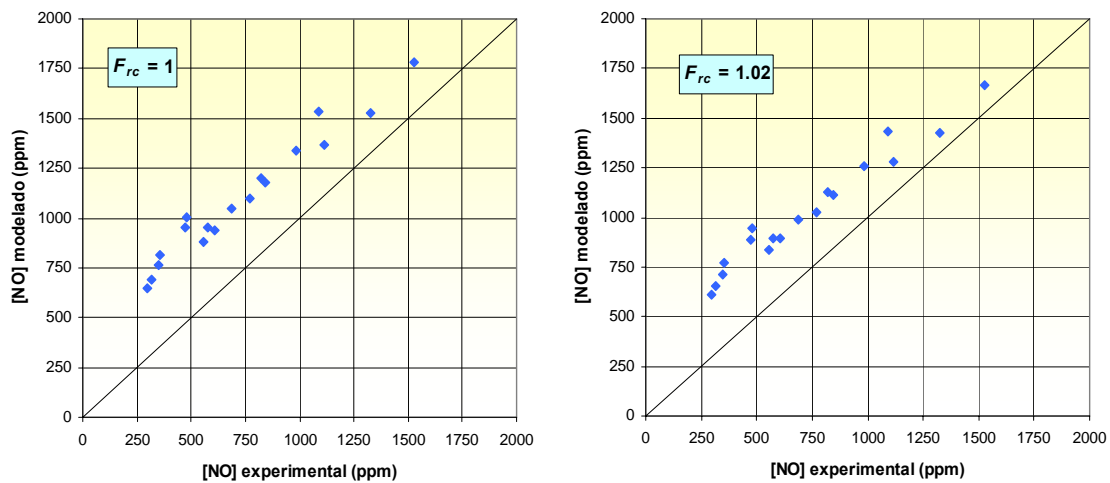
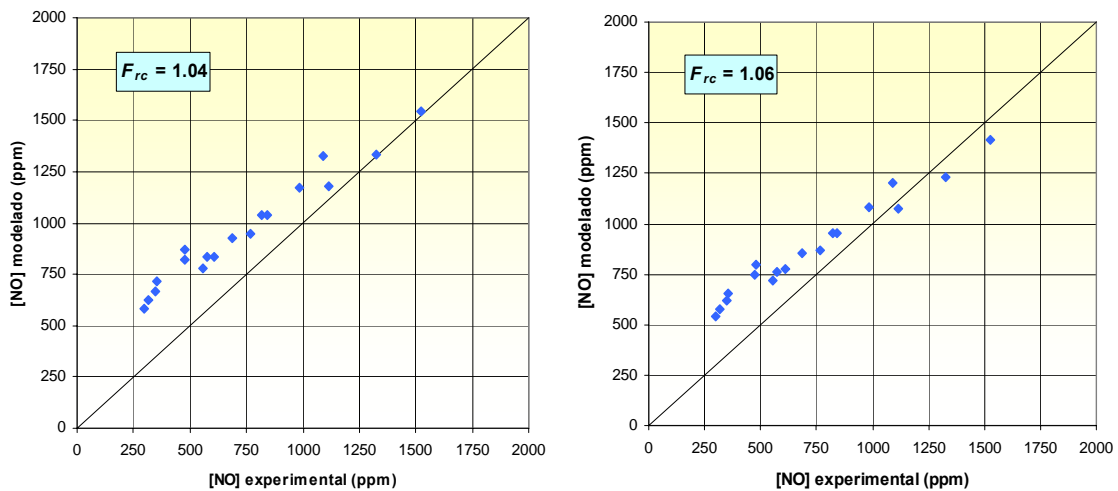
Como ya se ha comentado con anterioridad, los elevados niveles de sobrealimentación y las altas presiones de inyección utilizadas en los motores diesel actuales provocan que el proceso de combustión global en este tipo de equipos tienda a ser mayoritariamente difusivo, lo que provoca que el dosado relativo local de combustión (F_{rc}) esté próximo al estequiométrico. El objetivo de este apartado es, mediante la comparación entre los resultados de NO modelados y medidos experimentalmente, seleccionar el valor de F_{rc} que permite el mejor ajuste entre dichos resultados. En la tabla 5.2 se muestran los valores de concentración final de NO (ppm) obtenidas con el modelo para los diferentes ensayos y dosados relativos de combustión utilizados, así como sus correspondientes valores experimentales.

En las figuras 5.15, 5.16 y 5.17 se representan los valores de concentración final de NO modelados para cada valor de F_{rc} frente a los valores medidos experimentalmente. Para seleccionar el dosado relativo de combustión que mejores resultados proporciona se ha utilizado el error cuadrático medio (ECM), parámetro estadístico que estima el error medio entre dichos valores, y que se calcula para cada valor de F_{rc} mediante la ecuación (5.26). En la tabla 5.3 se muestran los valores de ECM para cada F_{rc} considerado.

$$ECM = \sqrt{\sum_{i=1}^{n^{\circ} ensayos} \left[\frac{([NO]_{exp} - [NO]_{mod})^2}{n^{\circ} ensayos} \right]} \quad (5.26)$$

Tabla 5.2. Concentración final de NO (ppm) para diversos ensayos y valores de F_{rc}

Ensayo	[NO] (ppm) $F_{rc} = 1$	[NO] (ppm) $F_{rc} = 1.02$	[NO] (ppm) $F_{rc} = 1.04$	[NO] (ppm) $F_{rc} = 1.06$	[NO] (ppm) $F_{rc} = 1.08$	[NO] (ppm) $F_{rc} = 1.1$	[NO] (ppm) experimental
1	645.3	613.1	579.3	541.8	502.5	464.7	297.5
2	760.7	714.6	666.5	617.1	564.9	514.8	347.5
3	950.2	887.1	817.6	744.3	671.4	602.5	475.0
4	688.1	650.7	621.7	580.1	537.2	497.3	315.0
5	813.5	767.6	713.6	657.9	603.6	553.4	355.0
6	1004.9	942.2	871.0	797.4	720.9	649.3	478.0
10	880.7	835.7	780.2	719.2	654.8	593.2	557.5
11	1096.2	1027.6	945.8	864.9	786.0	707.5	767.5
12	1364.3	1277.0	1177.0	1077.3	974.8	874.7	1115.0
13	955.9	898.3	833.3	762.7	696.7	639.4	575.0
14	1201.0	1123.8	1038.8	951.3	861.9	775.2	820.0
15	1530.5	1436.3	1325.2	1206.5	1088.5	971.4	1090.0
19	941.0	891.6	834.7	773.2	711.8	654.1	607.5
20	1181.3	1114.1	1036.0	957.4	878.4	801.4	842.5
21	1527.8	1427.1	1332.9	1229.6	1119.4	1010.4	1325.0
22	1048.5	987.2	922.7	852.9	782.0	714.1	687.5
23	1336.2	1258.0	1171.3	1079.8	983.9	890.2	982.5
24	1781.5	1662.0	1545.0	1419.0	1288.3	1162.0	1525.0

Figura 5.15. Concentración final de NO (ppm) experimental y modelada para $F_{rc} = 1$ y $F_{rc} = 1.02$ Figura 5.16. Concentración final de NO (ppm) experimental y modelada para $F_{rc} = 1.04$ y $F_{rc} = 1.06$

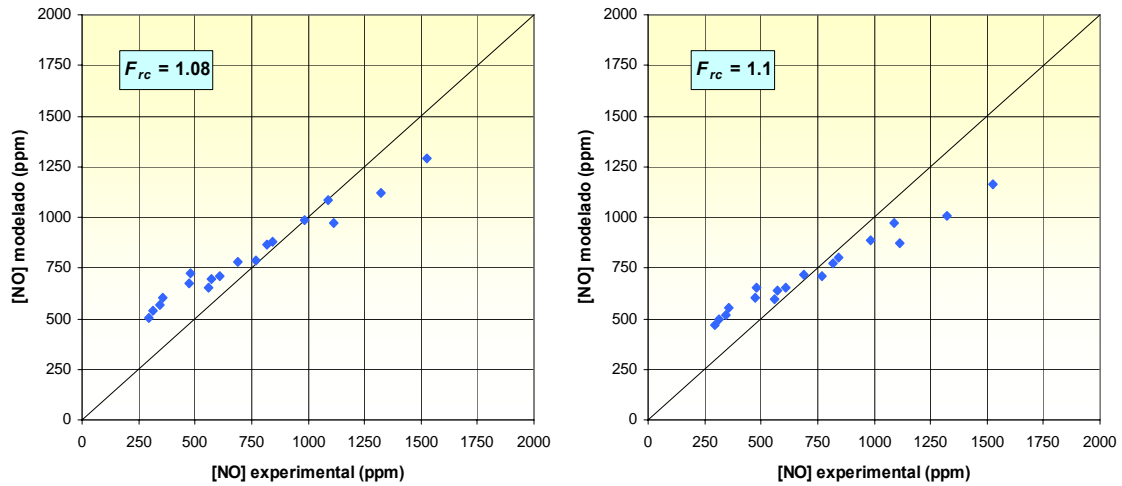


Figura 5.17. Concentración final de NO (ppm) experimental y modelada para $F_{rc} = 1.08$ y $F_{rc} = 1.1$

Tabla 5.3. Error cuadrático medio (ECM (ppm)) para los diferentes valores de F_{rc}

F_{rc}	ECM (ppm)
1.00	372.0
1.02	311.0
1.04	248.5
1.06	192.8
1.08	160.6
1.10	166.8

Como se puede deducir de la tabla 5.3 y de las gráficas anteriores, el valor del dosado relativo de combustión que mejores resultados proporciona (menor ECM) es $F_{rc} = 1.08$, por lo que dicho valor es el elegido para la realización de los posteriores análisis realizados con el modelo. Un valor ligeramente más rico que el estequiométrico también ha sido utilizado con anterioridad en otros trabajos [18][19][33].

5.4.4. Estudio paramétrico

5.4.4.1. Efecto de la presión de inyección

Para observar el efecto que la presión de inyección (p_{iny}) tiene sobre las emisiones de NO, se han utilizado los resultados de los ensayos experimentales variando este parámetro, con valores de 300, 500, 700, 900 y 1100 bar. En la figura 5.18 izquierda se muestran los valores de concentración de NO final obtenidos con el modelo (líneas continuas) y los medidos experimentalmente (líneas discontinuas) frente a la presión de inyección, para varios valores de avance a la inyección y para un grado de carga equivalente a $F_{rg} = 0.43$, mientras que en la figura 5.18 derecha se muestran los mismos valores pero para un grado de carga de $F_{rg} = 0.5$.

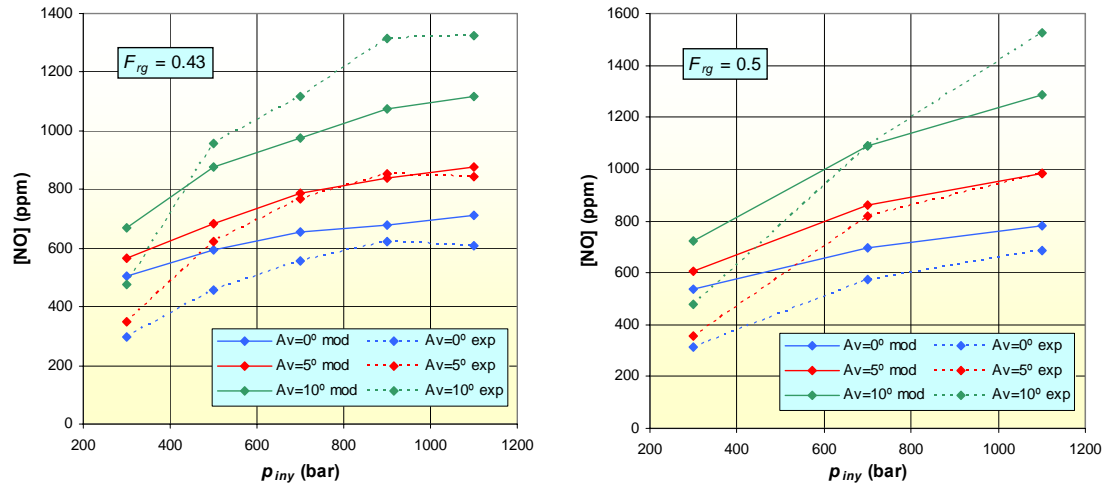


Figura 5.18. Concentración de NO final (ppm) modelada y experimental en función de la presión de inyección para $F_{rg} = 0.43$ (izq.) y 0.5 (der.)

Como se puede observar en la figura anterior, aunque existen algunas diferencias cuantitativas entre los valores experimentales y los teóricos, el modelo presenta una alta fiabilidad para predecir los cambios relativos en la emisión de NO causados por cambios en las condiciones operativas del motor. Las tendencias observadas en el NO cuando se incrementa la presión de inyección pueden ser explicadas analizando las evoluciones de presión, de temperatura media y de concentración de oxígeno en la cámara de combustión, así como de las temperaturas de quemados para los distintos paquetes de combustible. Dichas evoluciones se muestran en las figuras 5.19, 5.20 y 5.21.

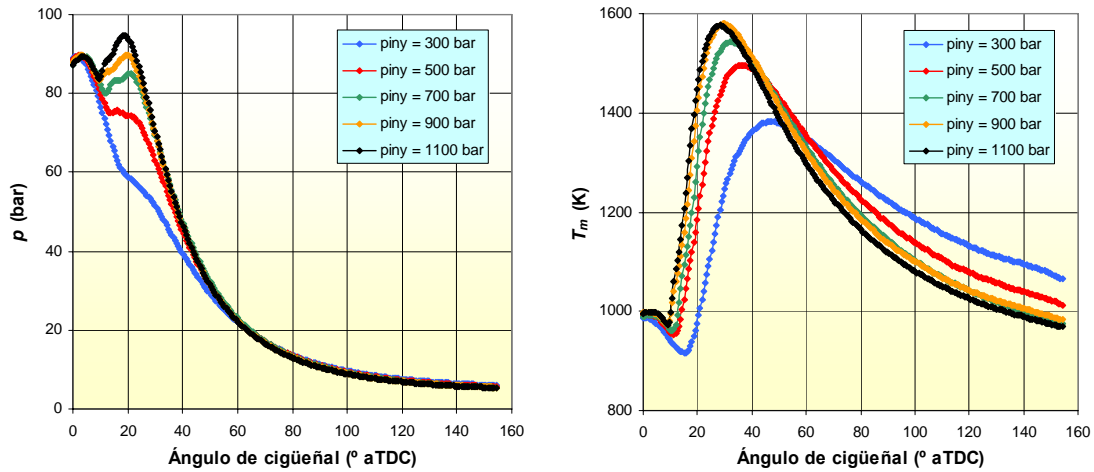


Figura 5.19. Evolución de presión (bar) (izq.) y de temperatura media (K) (der.) para diferentes presiones de inyección (avance = 0° y $F_{rg} = 0.43$)

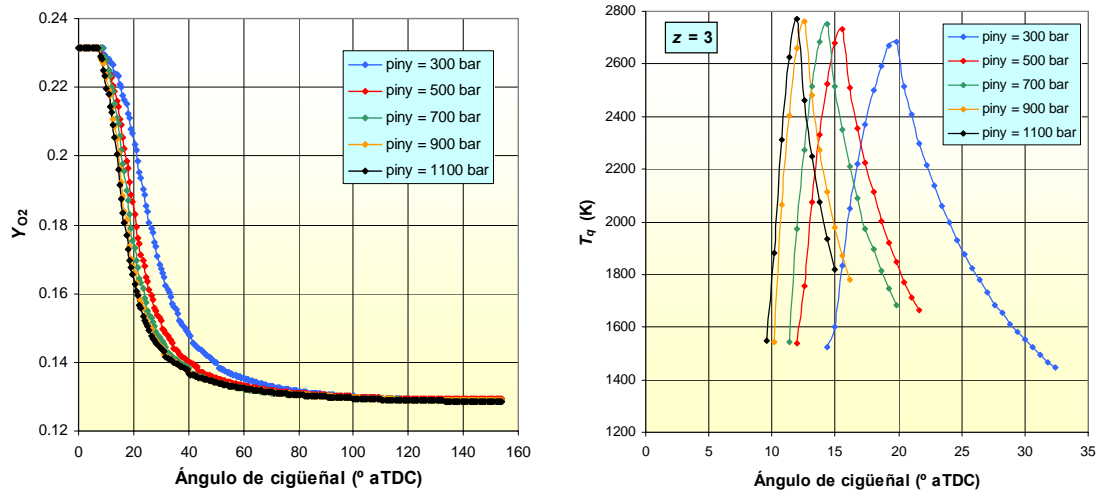


Figura 5.20. Evolución de la fracción másica de oxígeno (izq.) y de la temperatura de quemados del paquete de combustible $z = 3$ (der.) para diferentes presiones de inyección (avance = 0° y $F_{rg} = 0.43$)

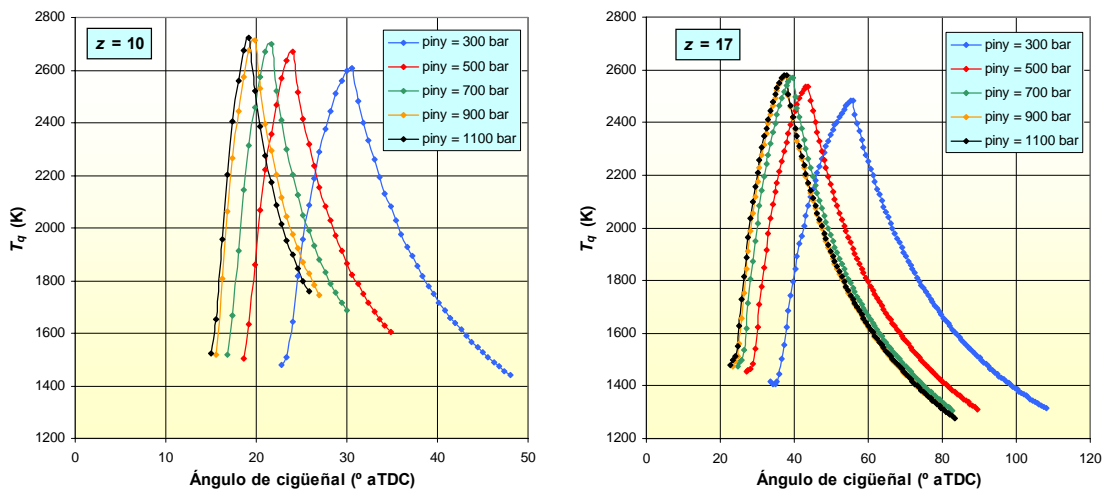


Figura 5.21. Evolución de la temperatura de quemados de los paquetes de combustible $z = 10$ (izq.) y $z = 17$ (der.) para diferentes presiones de inyección (avance = 0° y $F_{rg} = 0.43$)

Altas presiones de inyección implican un aumento de la cantidad de movimiento en el interior de la cámara de combustión, lo que mejora el proceso de mezcla del combustible con el aire (figura 5.20 izquierda) y produce un aumento de la fase de combustión premezclada, conduciendo a un pico de presión mayor (figura 5.19 izquierda) y a temperaturas de combustión locales mayores [34], tal y como se puede apreciar en la figura 5.20 derecha para el paquete de combustible número 3, y en la figura 5.21 para los paquetes de combustible número 10 (izquierda) y 17 (derecha), representativos de la parte inicial, central y final, respectivamente, del total del combustible inyectado. La mayor disponibilidad de oxígeno junto con los mayores niveles de temperatura local alcanzados en los primeros instantes del proceso de combustión provocan un incremento en la formación de NO.

Sin embargo, altas presiones de inyección también conducen a un descenso más rápido en las temperaturas de los diferentes paquetes de combustible (y por tanto en la temperatura media en el interior del cilindro (figura 5.19 derecha)) durante la dilución, debido a un proceso de mezcla con el aire en exceso más rápido [35]. Esto provoca que

el tiempo de residencia de los paquetes de combustible a altas temperaturas sea menor, circunstancia que, como se mostró en el estudio paramétrico del capítulo 4, causa una menor formación de NO. Este hecho contrarresta la tendencia anterior y evita que el incremento de concentración de NO predicho por el modelo al aumentar la presión de inyección sea aún mayor.

5.4.4.2. Efecto del avance a la inyección

Aunque en el apartado anterior también puede observarse el efecto que el avance a la inyección del combustible tiene sobre las emisiones de NO, en la figura 5.22 se representan, para poder apreciar mejor dicho efecto, los valores de concentración de dicha especie modelados y medidos experimentalmente para diferentes valores del avance a la inyección (0, 5 y 10° antes del punto muerto superior (bTDC)).

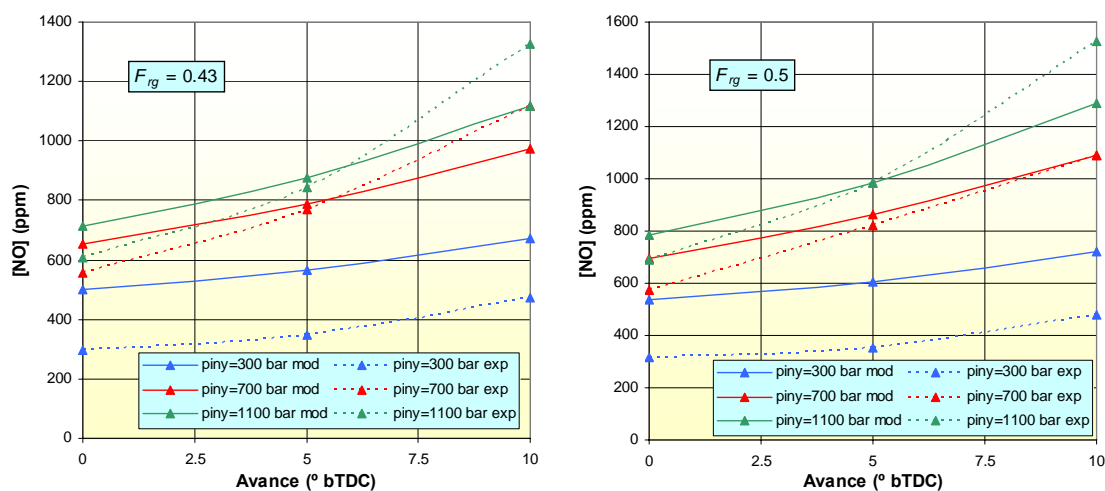


Figura 5.22. Concentración de NO final (ppm) modelada y experimental en función del avance a la inyección, para $F_{rg} = 0.43$ (izq.) y 0.5 (der.)

Los mayores valores de concentración de NO obtenidos experimentalmente comparados con los modelados para elevados avances y presiones de inyección pueden ser debidos al fichero de temperatura de reactivos que utiliza el modelo. Como ya se ha comentado con anterioridad en este capítulo, dicho fichero ha sido obtenido a partir de la presión instantánea en el interior del cilindro estando el motor bajo condiciones de arrastre, sin considerar, por tanto, la transferencia de calor desde los productos quemados hacia los reactivos. Una temperatura de reactivos menor produce una temperatura de quemados local menor, lo que a su vez provoca una menor formación de NO por el mecanismo térmico. La subestimación de la temperatura de reactivos utilizada por el modelo es más significativa para inyecciones avanzadas y/o presiones de inyección mayores.

Las tendencias observadas en el NO cuando se adelanta la inyección pueden ser explicadas analizando las evoluciones de presión, de temperatura media y de concentración de oxígeno en la cámara de combustión, y de temperatura de quemados para distintos paquetes de combustible (figuras 5.23, 5.24 y 5.25). Un adelanto de la inyección provoca un aumento en la emisión de NO debido principalmente a las mayores temperaturas de combustión locales alcanzadas (figura 5.24 derecha y figura 5.25) como resultado de una liberación de calor más cercana al punto muerto superior [34][35][36][37][38][39]. Sin embargo, y al contrario de los que ocurre con la presión de inyección, tal y como puede observarse en la figura 5.24 izquierda, la velocidad con

la que el combustible se mezcla con el aire es prácticamente independiente del avance, siendo la diferencia fundamental que dicho englobamiento de aire se produce a temperaturas más altas.

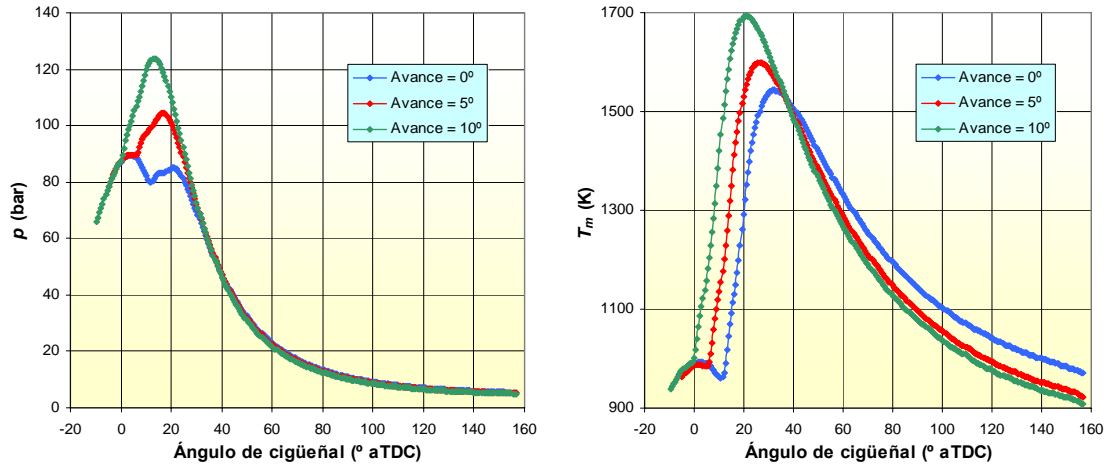


Figura 5.23. Evolución de presión (bar) (izq.) y de temperatura media (K) (der.) para diferentes avances a la inyección ($p_{iny} = 700$ bar y $F_{rg} = 0.43$)

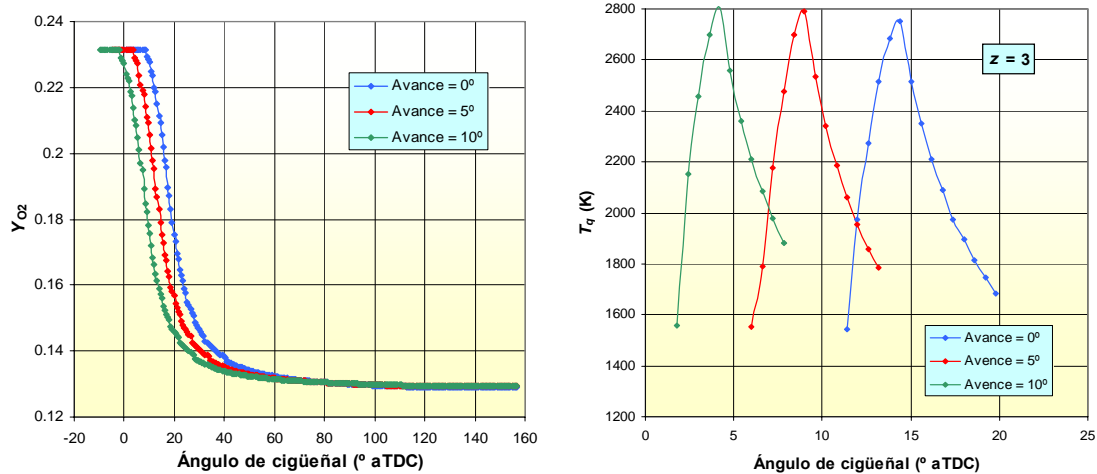


Figura 5.24. Evolución de la fracción másica de oxígeno (izq.) y de la temperatura de quemados del paquete de combustible $z = 3$ (der.) para diferentes avances a la inyección ($p_{iny} = 700$ bar y $F_{rg} = 0.43$)

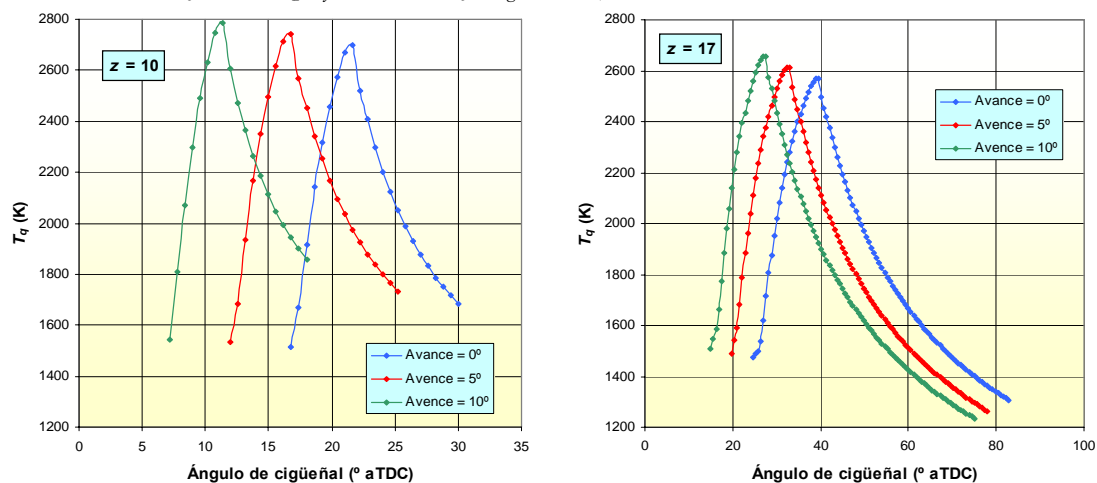


Figura 5.25. Evolución de la temperatura de quemados de los paquetes de combustible $z = 10$ (izq.) y $z = 17$ (der.) para diferentes avances a la inyección ($p_{iny} = 700$ bar y $F_{rg} = 0.43$)

5.4.4.3. Efecto del dosado relativo global

Finalmente, y aunque también puede apreciarse en los apartados anteriores, en la figura (5.26) se representa la concentración de NO modelada y experimental en función del dosado relativo global, representativo del grado de carga del motor. Como se ha mencionado anteriormente, y para aislar el efecto del dosado relativo global, éste se ha variado modificando únicamente la duración del proceso de inyección, manteniendo constante tanto la presión como el comienzo de la inyección. Esto último provoca que los resultados obtenidos en este apartado no sean completamente extrapolables a lo que realmente sucede en un motor diesel al aumentar el grado de carga, en el cual dicho aumento también conlleva modificaciones tanto en la presión de inyección como en el grado de sobrealimentación.

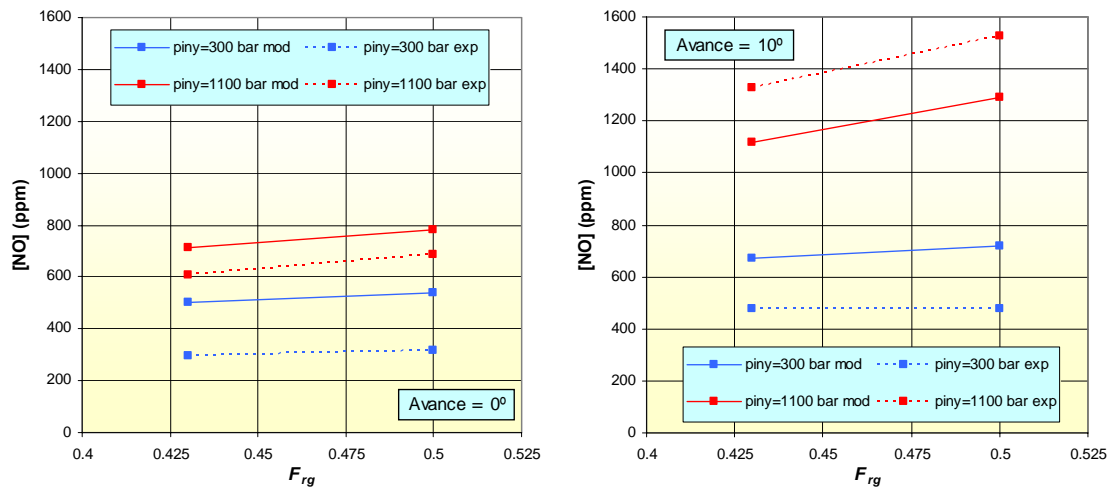


Figura 5.26. Concentración de NO final (ppm) modelada y experimental en función del dosado relativo global y para valores de avance a la inyección de 0° (izq.) y 10° (der.)

Como se puede apreciar, el efecto de la cantidad de combustible inyectado (y por tanto de la carga del motor) en las emisiones de NO es pequeño, observándose un ligero incremento de la concentración final de esta especie al aumentar el grado de carga. Tal y como se aprecia en la figura 5.28 las evoluciones de mezcla con aire y de temperatura local de los primeros paquetes apenas varía con el grado de carga, por lo que la contribución de estos primeros paquetes a la concentración total de NO en la cámara es independiente de la cantidad de combustible inyectada. Sin embargo, se puede observar en la figura 5.29 que los últimos paquetes de combustible inyectado, a pesar de alcanzar temperaturas locales pico menores, tienen un tiempo de residencia a altas temperaturas ligeramente mayor al aumentar F_{rg} , explicando de este modo el aumento en la concentración total de NO en la cámara (figura 5.30).

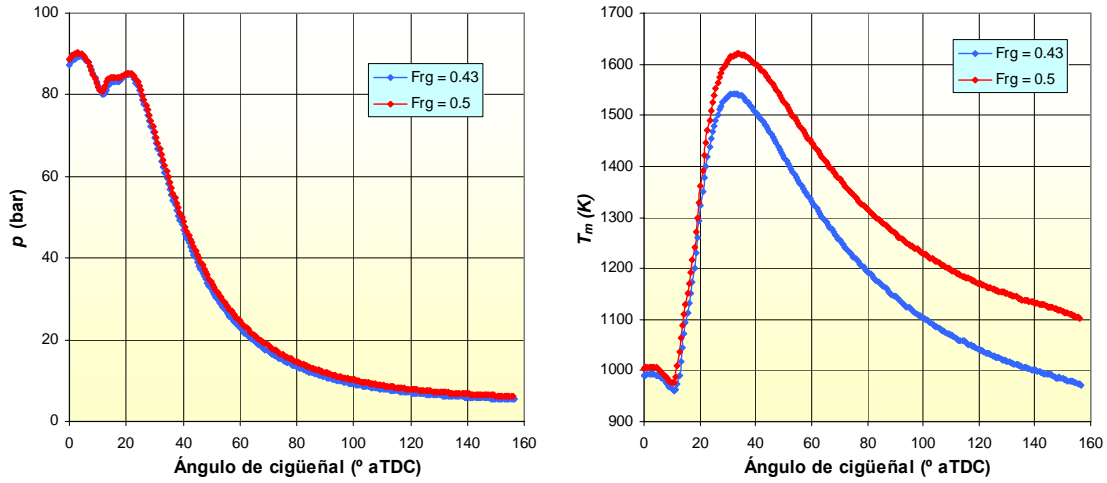


Figura 5.27. Evolución de presión (bar) (izq.) y de temperatura media (K) (der.) para diferentes valores de F_{rg} ($p_{iny} = 700$ bar y avance = 0°)

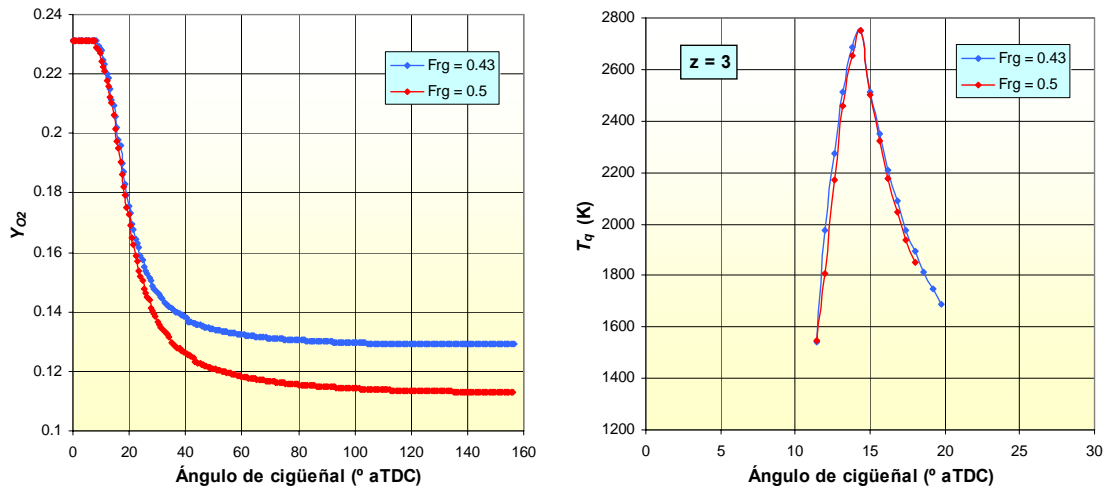


Figura 5.28. Evolución de la fracción másica de oxígeno (izq.) y de la temperatura de quemados del paquete de combustible $z = 3$ (der.) para diferentes valores de F_{rg} ($p_{iny} = 700$ bar y avance = 0°)

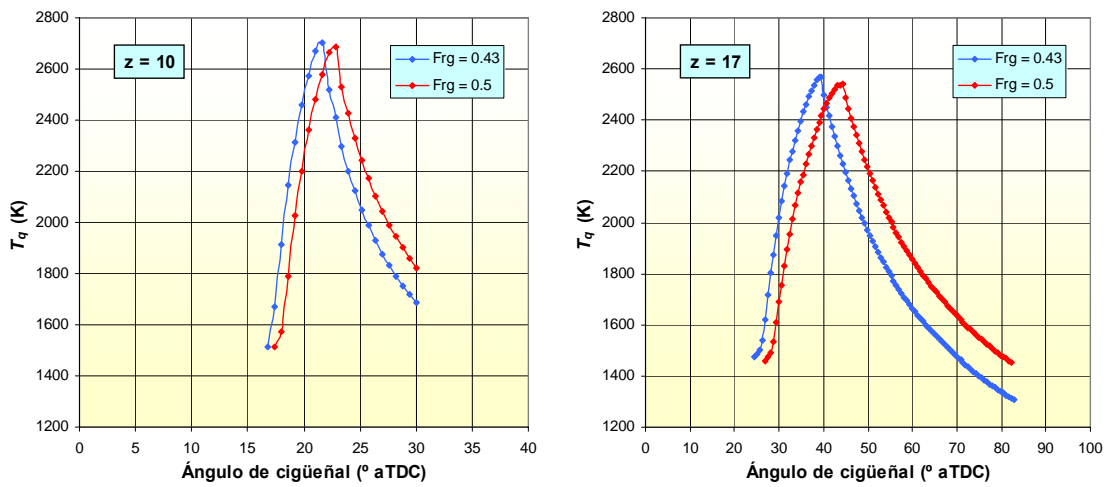


Figura 5.29. Evolución de la temperatura de quemados de los paquetes de combustible $z = 10$ (izq.) y $z = 17$ (der.) para diferentes valores de F_{rg} ($p_{iny} = 700$ bar y avance = 0°)

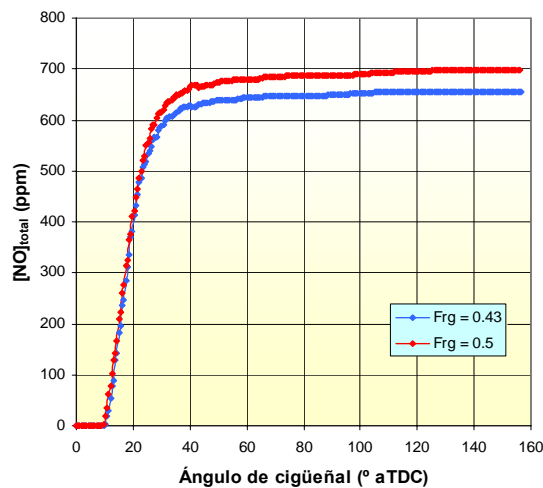


Figura 5.30. Evolución de la concentración total de NO (ppm) en la cámara de combustión para diferentes valores de F_{rg} ($p_{iny} = 700$ bar y avance = 0°)

5.5. Resumen

En este capítulo se describe el modelo cinético-químico para la estimación de emisiones gaseosas aplicado a condiciones de motor diesel, indicando los ficheros de entrada requeridos por el modelo, justificando las hipótesis asumidas para la simplificación del mismo, y explicando la metodología seguida para su desarrollo. El modelo presentado permite la predicción de las emisiones de contaminantes gaseosos en motores diesel, especialmente de NO, a partir de datos medidos de forma experimental en ensayos de motor (como la presión instantánea o el levantamiento de aguja del inyector) y de datos proporcionados por un modelo termodinámico de diagnóstico de la combustión. El modelo de emisiones proporciona además información acerca del proceso de mezcla del combustible con el aire, tanto previo a la combustión completa por difusión como la posterior dilución de los productos resultantes de dicha combustión con el aire en exceso remanente en la cámara. El conocimiento de estos procesos ha sido posible gracias a la información aportada por el modelo conceptual de combustión diesel realizado por Dec [6] y al uso de un parámetro denominado *tiempo de mezcla*, inicialmente empleado en el trabajo de Arrègle y col [20][21] y basado en la ley de chorros turbulentos de Spalding.

Para validar el modelo desarrollado se han recogido los resultados de una serie de ensayos experimentales en un motor diesel monocilíndrico de inyección directa, en el cual se han modificado algunos de los parámetros de funcionamiento más importantes, como son la presión de inyección, el avance a la inyección y el grado de carga. Estos ensayos han permitido, por un lado, validar los resultados proporcionados por el modelo, y por otro, estudiar la influencia que dichos parámetros tienen sobre la emisión de NO. Aunque se han encontrado algunas diferencias cuantitativas, el modelo reproduce con fiabilidad los cambios relativos en la emisión de NO como consecuencia de cambios en los diversos parámetros de funcionamiento del motor. Una mayor presión de inyección provoca un aumento en la emisión de NO como consecuencia de la mejora del proceso de mezcla, produciéndose el englobamiento de aire a temperaturas locales mayores. Un adelanto de la inyección también causa un mayor nivel en la emisión de NO, debido a que la liberación de calor tiene lugar más cerca del punto muerto superior y por tanto las temperaturas locales alcanzadas son mayores. Sin embargo, el grado de

carga no parece ser una variable demasiado significativa en la emisión de NO, observándose un ligero aumento en la concentración de esta especie cuando se inyecta más combustible. Es de esperar que este efecto sea más importante en las condiciones de funcionamiento reales de un motor diesel, ya que al aumentar el grado de carga no sólo se modifica la duración de la inyección (tal y como se ha realizado en los ensayos experimentales utilizados en esta tesis doctoral), sino que también se incrementan las presiones de inyección y de sobrealimentación, y según qué condiciones, el avance a la inyección, ajustes que provocan una mayor formación de NO.

Por último, cabe señalar que el trabajo mostrado en este capítulo fue presentado en el XVI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, celebrado en León en Diciembre de 2004 [40], y publicado en la revista internacional *Combustion Theory and Modelling* [41].

5.6. Referencias bibliográficas

- [1] Miller, J.A., Bowman, C.T. "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, pp. 287-338. 1989.
- [2] Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, TH., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J. "Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1". *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 59-79. 1994.
- [3] Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A. "Kinetic modeling of Hydrocarbon/Nitric oxide interactions in a flow reactor". *Combustion and Flame*, Vol. 115, pp. 1-27. 1998.
- [4] Egnell, R. "Combustion diagnostics by means of multizone heat release analysis and NO calculation". *SAE Technical Paper* 981424. 1998.
- [5] Lapuerta, M., Hernández, J.J., Armas, O. "Kinetic modelling of gaseous emissions in a Diesel engine". *SAE Technical Paper* 2000-01-2939. 2000.
- [6] Dec, J.E. "Conceptual model of DI Diesel combustion based on laser-sheet imaging". *SAE Technical Paper* 970873. 1997.
- [7] Armas, O. "Diagnóstico experimental del proceso de combustión en motores Diesel de inyección directa". *Tesis doctoral*. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV 98.2207. 1998.
- [8] Lapuerta, M., Armas, O., Hernández, J.J. "Diagnosis of DI Diesel combustion from in-cylinder pressure signal by estimation of mean thermodynamic properties of the gas". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 19, pp. 513-529. 1999.
- [9] Lapuerta, M., Armas, O., Bermúdez, V. "Sensitivity of Diesel engine thermodynamic cycle calculation to measurement errors and estimated parameters". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 20, pp. 843-861. 2000.
- [10] Rodríguez, M. "Evaluación y propuestas de mejora de un modelo termodinámico de diagnóstico para motores diesel". *Proyecto Fin de Carrera*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2003.

- [11] Villalta, J. "Implementación de un modelo termodinámico de diagnóstico de una zona para motores diesel ID y propuesta de ampliación a dos zonas". *Proyecto Fin de Carrera*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2004.
- [12] Lapuerta, M., Ballesteros, R., Agudelo, J.R. "Effect of the gas state equation on the thermodynamic diagnostic of diesel combustion". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26, pp. 1492-1499. 2006.
- [13] Woschni, G. "A universally applicable equation for the instantaneous heat transfer coefficient in the internal combustion engine". *SAE Technical Paper* 670931. 1967.
- [14] Payri, F., Armas, O., Desantes, R., Leiva, A.: "Modelo termodinámico para el diagnóstico experimental del proceso de combustión en motores Diesel de inyección directa (ID)". *III Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*. La Habana. Cuba. 23-26 Septiembre 1997.
- [15] Payri, F., Desantes, J.M., Corberán, J.M. "A quasi-steady model on gas-exchange process, some results". *Motor Sympo'88*. Praga (Checoslovaquia). 1988.
- [16] Lapuerta, M., Losilla, F., Armas, O., Hernández, J.J. "Incertidumbres asociadas a la utilización del poder calorífico del combustible en el diagnóstico de la combustión en motores de combustión interna alternativos". *Actas del XI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*, Vol.2, pp. 243-250. 1997.
- [17] Glassman, I. "Combustion". *Ed. Academic Press, Inc.* 1987.
- [18] Kamimoto, T., Kobayashi, H. "Combustion processes in diesel engines". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 17, pp. 163-189. 1991.
- [19] Egnell, R. "A simple approach to studying the relation between fuel rate, heat release rate and NO formation in diesel engines". *SAE Technical Paper* 1999-01-3548. 1999.
- [20] Arrègle, J., López, J.J., García, J.M., Fenollosa, C. "Development of a zero-dimensional Diesel combustion model. Part 1: Analysis of the quasi-steady diffusion combustion phase". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 1301-1317. 2003.
- [21] Arrègle, J., López, J.J., García, J.M., Fenollosa, C. "Development of a zero-dimensional Diesel combustion model. Part 2: Analysis of the transient, initial and final diffusion combustion phases". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 1319-1331. 2003.
- [22] Wade, W.R., Hunter, C.E., Trinker, F.H., Cikanek, H.A. "Reduction of NO_x and particulate emissions in the Diesel combustion process". *Transactions of the ASME*, Vol. 109, pp. 426-434. 1987.
- [23] Correas, D. "Estudio teórico-experimental del chorro libre Diesel isoterma". Tesis Doctoral. *Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia*, SPUPV 98.2165. 1998.
- [24] Thring, M.W., Newby, M.P. "Combustion length of enclosed turbulent jet flames". *4º Symposium International on Combustion*, pp. 789-796. 1952.
- [25] Hinze, J.O. "Turbulence". *Ed. McGraw-Hill*. ISBN 0-07-029037-7. 1975.
- [26] Fenollosa, C. "Aportación a la descripción fenomenológica del proceso de combustión por difusión Diesel". *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia. 2003.

- [27] Han, D., Mungal, M.G. "Direct measurement of entrainment in reacting/nonreacting turbulent jets". *Combustion and Flame*, Vol. 124, pp. 370-386. 2001.
- [28] Muñiz, L., Mungal, M.G. "Effects of heat release and buoyancy on flow structure and entrainment in turbulent nonpremixed flames". *Combustion and Flame*, Vol. 126, pp. 1402-1420. 2001.
- [29] Sunoval, P.D., Hulse, C., Thring, M.W. "Mixing and combustion in free enclosed turbulent jet diffusion flames". *Combustion and Flame*, Vol. 1, pp. 179-193. 1957.
- [30] Becker, H.A., Yamazaki, S. "Entrainment, momentum flux and temperature in vertical free turbulent diffusion flames". *Combustion and Flame*, Vol. 33, pp. 123-149. 1978.
- [31] Flynn, P.F., Durrett, R.P., Hunter, H.L., zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C., Dec, J.E., Westbrook, C.K. "Diesel combustion: an integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics, and empirical validation". *SAE Technical Paper* 1999-01-0509. 1999.
- [32] Kitamura, T., Ito, T., Senda, J., Fujimoto, H. "Extraction of the suppression effects of oxygenated fuel on soot formation using a detailed chemical kinetic model". *JSAE*, Vol. 22, pp. 139-145. 2001.
- [33] Hernández, J.J. "Modelado de la formación y emisión de contaminantes en sistemas de combustión". *Tesis doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia. 2000.
- [34] Salem, H., El-Bahnasy, S.H., Elbaz, M. "Prediction of the effect of injection parameters on NO_x emission and burning quality in the direct injection diesel engine using a modified multizone model" *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 212, pp. 427-436. 1998.
- [35] Wadha, A.R., Abraham, J. "An investigation of the dependence of NO and soot formation and oxidation in transient combustions jets on injection and chamber conditions". *SAE Technical Paper* 2000-01-0507. 2000.
- [36] Yu, R.C., Shaded, S.M. "Effects of injection timing and exhaust gas recirculation on emissions from a D.I. Diesel engine". *SAE Technical Paper* 811234. 1981.
- [37] Shundoh, S., Kakegawa, T., Tsujimura, K., Kobayashi, S. "The effect of injection parameters and swirl on diesel combustion with high pressure fuel injection". *SAE Technical Paper* 910489. 1991.
- [38] Yamaki, Y., Kamikubo, H., Kohketsu, S., Mori, K., Kato, K. "Application of common rail fuel injection system to a heavy duty diesel engine". *SAE Technical Paper* 942294. 1994.
- [39] Agarwal, A., Assanis, D. "Multi-dimensional modeling of ignition, combustion and nitric oxide formation in direct injection natural gas engines". *SAE Technical Paper* 2000-01-1839. 2000.
- [40] Lapuerta, M., Hernández, J.J., Pérez-Collado, J. "Modelo cinético multizona para la determinación de contaminantes gaseosos en motores diesel". *Anales de Ingeniería Mecánica del XVI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*. pp. 1815-1823. 15-17 Diciembre de 2004, León (España). 2004.
- [41] Hernández, J.J., Lapuerta, M., Pérez-Collado, J. "A combustion kinetic model for estimating diesel engine NO_x emissions". *Combustion Theory and Modelling*, Vol. 10, pp. 639-657. 2006.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajos futuros

Contenido

6.1. Conclusiones	177
6.1.1. Conclusiones de carácter general	177
6.1.2. Conclusiones relativas a los modelos de equilibrio y de cinética local .	178
6.1.3. Conclusiones relativas al modelo de emisiones en motores diesel	179
6.2. Trabajos futuros	181

6.1. Conclusiones

6.1.1. Conclusiones de carácter general

Las conclusiones generales más importantes que se desprenden de este trabajo son las siguientes:

- El empleo de un combustible generalizado permite, por un lado, ampliar el campo de aplicación del modelo de emisiones gaseosas a sistemas de combustión que utilizan combustibles cuyo contenido en nitrógeno, azufre y agua no es despreciable, y por otro lado, evaluar la influencia que el contenido en oxígeno de los biocombustibles utilizados actualmente en automoción tienen sobre la composición del gas quemado y en la emisión de contaminantes. El empleo de un oxidante generalizado, compuesto por cualquiera de las especies integrantes de los productos de la combustión, permite el estudio del efecto que el EGR (técnica habitualmente empleada en motores diesel para reducir NO_x) tiene sobre la composición de los productos quemados.
- La consideración de 38 especies como componentes del gas quemado permite, por un lado, una mayor precisión en el cálculo de las propiedades termodinámicas medias de dicho gas, y por otro, una mejor comprensión de los procesos químicos asociados con la formación y destrucción de especies contaminantes gaseosas, como son los NO_x , el CO, los SO_x e hidrocarburos sin quemar de bajo peso molecular (metano, etileno, etc.).
- La consideración de especies del tipo NH_x , CN, HCN, etc., de gran influencia en la formación de NO súbito y NO-*fuel*, permite analizar el efecto que dichos compuestos tienen sobre los NO_x . El N_2O , especie minoritaria pero que está adquiriendo importancia en motores diesel como consecuencia de las bajas temperaturas de combustión derivadas del empleo de altas tasas de EGR, también ha sido considerado debido a su elevadísimo potencial como gas invernadero. Además, el mecanismo de reacción propuesto también considera especies sulfuradas como integrantes del gas quemado, lo que también posibilita evaluar el efecto que el contenido en azufre del combustible tiene sobre dichas especies. Todo lo anterior facilitará además la futura adaptación del modelo desarrollado al estudio de los procesos de formación de hidrocarburos de elevado peso molecular, especialmente los aromáticos y oxigenados (estos últimos de gran interés por su elevada reactividad atmosférica), y al análisis de las partículas diesel (compuestas en gran medida por hidrocarburos adsorbidos o condensados sobre su superficie, estando dicha adsorción favorecida por la presencia de azufre).
- Para el cálculo de la evolución cinético-química local de los productos de la combustión se ha empleado un esquema cinético reducido, constituido por 83 reacciones que permite, por un lado, simular el proceso de recombinación de los productos quemados a medida que cambian las condiciones termodinámicas del sistema (presión y temperatura), y por otro lado, evaluar la influencia que diversos parámetros (duración del proceso de combustión y dilución, tipo de combustible, composición del oxidante, dosados relativos de premezcla y combustión) tienen sobre la evolución cinético-química de las especies consideradas.

- Las cuestiones señaladas anteriormente permiten, con ligeras modificaciones, estudiar el campo de aplicación del modelo hacia el empleo de técnicas de interés futuro en motores diesel (combustibles residuales, biocombustibles, nuevas estrategias de inyección, combustión premezclada pobre, etc.).

6.1.2. Conclusiones relativas a los modelos de equilibrio y de cinética local

- Para el modelado de los procesos de oxidación del combustible únicamente se han considerado en el esquema cinético algunos hidrocarburos de bajo peso molecular resultantes de la oxidación parcial de dicho combustible, como el metano (CH_4) y el etileno (C_2H_4), lo cual no ha permitido una simulación realista y exhaustiva de la composición de CO, cuya formación es debida tanto a la disociación del CO_2 a altas temperaturas, como a dichos procesos de oxidación parcial. No obstante, y dado que en motores diesel modernos los procesos de inyección de combustible han permitido importantes mejoras en los fenómenos de mezcla del combustible con el aire, es de esperar que la mayor parte del CO emitido por dichos motores se deba a la disociación de las moléculas de CO_2 , fenómeno simulado con detalle en la presente tesis doctoral.
- Las diferencias entre la composición en equilibrio y la cinéticamente calculada son mínimas cuando la temperatura es elevada (2750 K), excepto para especies como el NO, el NO_2 y HO_2 . A bajas temperaturas (1500 K) dichas diferencias se hacen más notables, especialmente en el caso de las especies anteriores y otras como el CO, CO_2 , H_2 y H_2O . La justificación a este hecho radica en la rapidez con la que ocurren las reacciones de disociación y recombinación de radicales para altos valores de temperatura, ralentizándose a medida que disminuye ésta y provocando que la cinética-química comience a tener importancia, aumentando las diferencias entre ambas concentraciones y produciéndose la congelación de determinados compuestos, como la del CO (~ 1500 K), la del H_2 (~ 2100 K) y más significativamente la del NO para temperaturas próximas a 2300 K.
- Las diferencias entre la evolución de NO calculada considerando el mecanismo cinético propuesto en esta tesis doctoral y la calculada mediante el muy conocido y empleado en MCIA método de Lavoie (consideración de equilibrio químico para todas las especies excepto el NO) son bastante apreciables, siendo estas diferencias más importantes a medida que aumenta la duración total del proceso de combustión (calentamiento) – dilución (enfriamiento). Estos resultados refuerzan la idea de que un mecanismo cinético detallado es necesario para modelar con precisión la evolución del NO en el interior de la cámara de combustión de un motor diesel.
- A pesar de las altas temperaturas locales existentes en la cámara de combustión de un motor diesel, que provocan una aceleración de las reacciones químicas acercando las concentraciones a sus valores en equilibrio, el tiempo de residencia del gas a estas temperaturas es muy pequeño (1-5 ms), causando que la concentración de NO_x en el escape del motor esté alejada de su valor en equilibrio, siendo esta diferencia mayor cuanto más rápidos son los procesos de combustión y dilución. Sin embargo, bajo las condiciones estudiadas, la hipótesis de equilibrio químico es suficiente para modelar la evolución de CO.
- Durante todo el proceso de mezcla del combustible (o los productos quemados) con el aire a altas temperaturas, las reacciones de formación de NO dominan

sobre las de destrucción, resultando, por tanto, un aumento en la concentración local de NO hasta que, una vez que la temperatura disminuye por debajo de aproximadamente 2300 K, tanto las reacciones de formación como de destrucción quedan congeladas, disminuyendo la concentración en la zona quemada de NO únicamente como consecuencia de la dilución con el aire en exceso, y no debido a la destrucción del ya formado.

- Basándose exclusivamente en su composición, el uso de biocombustibles en motores diesel debería disminuir ligeramente la emisión de NO, debido a que, por su contenido en oxígeno, requiere menos aire para alcanzar condiciones estequiométricas (disminuyendo, por tanto, el tiempo de residencia del gas a altas temperaturas), y a las menores temperaturas locales pico alcanzadas (menor T_{ad}). Sin embargo, la mayor cantidad de biocombustible inyectada para compensar su menor poder calorífico, y los ajustes electrónicos del motor para centrar la combustión (avance a la inyección y mayor presión de inyección) provocan que el nivel de emisiones de NO_x en un motor real sea levemente mayor que al utilizar gasoil convencional.
- El uso de emulsiones agua-gasoil en motores diesel provoca una disminución en las emisiones de NO_x, como consecuencia de las menores temperaturas locales pico alcanzadas. Aunque en un motor real también se realizan ajustes en el proceso de inyección al emplear emulsiones, en este caso no contrarrestan los más acusados efectos de composición de las mismas.
- El análisis de sensibilidad realizado para el mecanismo cinético propuesto permite concluir que, como es sabido, la concentración de NO está muy influenciada por las reacciones del mecanismo extendido de Zeldovich ($N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$; $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$; $N + OH \rightleftharpoons NO + H$), y en menor medida de alguna de las reacciones en las que interviene el N₂O ($N_2O + O \rightleftharpoons NO + NO$), y que las reacciones de disociación y recombinación de radicales ($H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$; $H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$; $OH + OH \rightleftharpoons O + H_2O$) son importantes en los procesos de formación y destrucción de CO y NO. Además, se han analizado las incertidumbres asociadas con la correcta selección del valor de la constante cinética de las reacciones consideradas, observándose variaciones de hasta un 35 % en el valor de concentración final de NO.

6.1.3. Conclusiones relativas al modelo de emisiones en motores diesel

- Se ha desarrollado un modelo cinético-químico para la estimación de emisiones gaseosas de un motor diesel, complementando así otros trabajos en desarrollo en el Grupo de Combustibles y Motores orientados al análisis y especiación de hidrocarburos gaseosos y de partículas diesel. Los principales ficheros de entrada del modelo desarrollado son la presión instantánea en el interior de la cámara de combustión y el levantamiento de aguja, variables que se miden experimentalmente durante los ensayos de motor, y aquellos procedentes de aplicar un modelo termodinámico de diagnóstico a dicha señal de presión. El desacoplamiento existente entre el modelo químico y el de otros procesos físicos, cuyo efecto se refleja a través de los mencionados ficheros, simplifica la estructura del mismo, permitiendo el uso de un mecanismo cinético más detallado que los habitualmente utilizados en los modelos multidimensionales. Además, como el modelo de emisiones no requiere el empleo de parámetros

geométricos específicos del motor, puede ser empleado en un amplio rango de tamaños de motor y condiciones operativas.

- Para considerar de forma aproximada la naturaleza heterogénea que caracteriza el proceso de combustión en un motor diesel, el modelo de emisiones se ha estructurado de manera que la tasa de inyección de combustible se ha dividido en diferentes paquetes de combustible de igual masa, pero con diferentes evoluciones de temperatura y de mezcla con el aire.
- Basándose en el modelo conceptual de combustión diesel desarrollado por Dec, la composición inicial de cada paquete de combustible es la correspondiente a una mezcla de productos quemados que han alcanzado el equilibrio químico tras una combustión premezclada rica cuando el dosado relativo local es igual a 4. De esta forma se evita la consideración del gran número de especies y reacciones químicas que intervienen durante la descomposición del combustible.
- Para modelar el proceso de mezcla con el oxidante, se ha utilizado un parámetro denominado *tiempo de mezcla*, que permite el cálculo del dosado relativo local a partir de variables instantáneas en la cámara de combustión, como son la fracción de oxígeno y la densidad del aire. Dicho parámetro, utilizado previamente en otros trabajos para estimar el instante de combustión de los diferentes paquetes de combustible (*ACT*, *Apparent Combustion Time*), ha sido empleado en esta tesis doctoral tanto para modelar el proceso de mezcla del combustible con el aire durante la combustión (por interpolación entre los ficheros de tasa de inyección y *FQL*), como para simular la dilución del gas quemado con el aire en exceso típico de los motores diesel (por extrapolación entre los ficheros de *FQL* y de dosado relativo global del motor). Como el modelo está basado en leyes fenomenológicas simples para simular los procesos de mezcla, permite un mayor entendimiento de la influencia que dichos procesos de mezcla local tienen sobre los mecanismos de formación y destrucción de contaminantes, pudiendo contribuir al diseño y optimización de los actuales y futuros motores diesel de automoción.
- Para ajustar el modelo y validar los resultados proporcionados por el mismo, se han empleado los resultados de una serie de ensayos experimentales realizados con un motor diesel monocilíndrico de inyección directa, en los que se ha variado la presión de inyección, el avance a la inyección y el grado de carga. El valor de dosado relativo de combustión que mejores resultados proporciona en lo referente al NO es $F_{rc} = 1.08$, en coherencia con estudios que demuestran que en llamas difusivas (dominantes en motores diesel modernos) la relación combustible/aire local es ligeramente rica.
- La capacidad del modelo para predecir cambios en la composición de NO al variar las condiciones de operación (presión de inyección, avance y grado de carga) es, en general, bastante aceptable. Sin embargo, mientras que en el caso del NO el parecido entre los valores numéricos resultantes del modelo y los medidos en el escape es elevado, en el caso del CO existen diferencias importantes. Esto último es debido, como ya se ha comentado, a que no se ha considerado un esquema cinético completo para la oxidación parcial del combustible, sino únicamente algunas especies hidrocarbonadas de bajo peso molecular, como el metano y el etileno, y las reacciones de descomposición correspondientes.

- Una mayor presión de inyección provoca un aumento en la emisión de NO como consecuencia de la mejora del proceso de mezcla, produciéndose el englobamiento de aire a temperaturas locales mayores, principalmente para los primeros paquetes de combustible inyectado. Un adelanto de la inyección también causa un mayor nivel en la emisión de NO, debido a que la liberación de calor tiene lugar más cerca del punto muerto superior y por tanto las temperaturas locales alcanzadas son mayores.
- Al aumentar el grado de carga (manteniendo constantes tanto la presión de inyección como el avance) sólo se observa un ligero aumento en la concentración de NO. Es de esperar que este efecto sea más importante en las condiciones de funcionamiento reales de un motor diesel, ya que al aumentar la cantidad de combustible inyectado no sólo se modifica la duración del proceso de inyección, sino que también se incrementan la presión de inyección, la presión de sobrealimentación y el avance a la inyección, ajustes que provocan una mayor formación de NO.

6.2. Trabajos futuros

A continuación se proponen algunos trabajos que pueden resultar interesantes para mejorar la capacidad predictiva del modelo y aumentar la versatilidad del mismo:

- Utilizar los ficheros de entrada procedentes del modelo termodinámico de diagnóstico de dos zonas (actualmente en fase de desarrollo en el Grupo de Combustibles y Motores), lo que permitirá una simulación más realista de la temperatura de reactivos, y por tanto, de la temperatura de quemados local alcanzada por cada paquete de combustible considerado.
- Incluir las reacciones de oxidación del NH_3 para poder considerar una de las nuevas técnicas de reducción de NO_x en motores diesel como es la reducción selectiva no catalítica (SNCR, *Selective Non-Catalytic Reduction*), consistente en la inyección de amoníaco o urea en el interior de la cámara de combustión durante la carrera de expansión para convertir los NO_x en nitrógeno molecular.
- Desarrollar e implementar un mecanismo reducido para modelar la oxidación parcial del combustible, incluyendo hidrocarburos de cadena media-larga lineales y aromáticos, de gran influencia tanto en la formación de CO, hidrocarburos sin quemar y partículas, como en la reducción de NO_x provocada por el empleo de altas tasas de EGR (efecto *reburning*). En el Grupo de Combustibles y Motores, y tal y como se indicó en el capítulo 1, se está realizando actualmente una tesis doctoral cuyo principal objetivo es la selección de mecanismos de reacción de combustibles simples sustitutos del gasoil y la reducción del mecanismo resultante, para analizar los procesos de combustión premezclada diesel. Los resultados de dicho trabajo podrán ser empleados para mejorar el modelo de emisiones desarrollado.
- Realizar un mayor número de ensayos experimentales en un motor diesel de última generación (elevadas presiones de inyección y altas tasas de EGR) para una mejor selección tanto del dosado relativo de premezcla (F_{rp}) como de combustión (F_{rc}), y proporcionar un análisis más exhaustivo de las emisiones de NO_x , CO e hidrocarburos. Con el fin de realizar una descripción más realista de la combustión heterogénea diesel, los valores de F_{rp} y F_{rc} podrían ser

dependientes tanto del paquete de combustible considerado, como de las condiciones de operación del motor (siendo la presión de inyección una de las más influyentes). Además, dicha selección debería incluir la comparación entre resultados teóricos y experimentales no sólo para el NO, sino también para otros contaminantes como el CO y los hidrocarburos (esto último requiere la consecución del epígrafe 3 de los trabajos futuros).

- Aplicación del modelo al estudio de las emisiones generadas por el empleo de biocombustibles en motores diesel.
- Optimización del código computacional para reducir los tiempos de ejecución del modelo y que éste pueda ser empleado para realizar el diagnóstico del proceso de combustión en “tiempo real”. Este trabajo conllevaría tanto el empleo de métodos numéricos novedosos y más eficientes para la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales rígidos, como, posiblemente, la creación de un entorno de programación y de las rutinas de enlace necesarias para conectar el modelo de emisiones desarrollado con el paquete informático CHEMKIN, siendo éste último el que resolvería la parte de cinética “pura” en cada instante de tiempo. Esto último, aunque permitiría tiempos de ejecución mucho más cortos, no sería compatible con la independencia del modelo como código único para la estimación de contaminantes gaseosos en motores diesel.

Bibliografía

- [1] Agarwal, A., Assanis, D. "Multi-dimensional modeling of ignition, combustion and nitric oxide formation in direct injection natural gas engines". *SAE Technical Paper* 2000-01-1839. 2000. **Aparece en: Cap. 5**-[39].
- [2] Agrawal, D.D., Gupta, C.P. "Computer program for constant pressure or constant volume combustion calculations in hydrocarbon-air systems". *Transactions of the ASME*. Paper No. 76-DGP-2. 1977. **Aparece en: Cap. 3**-[31].
- [3] Allansson, R., Maloney, C.A., Walker, A.P., Warren, J.P. "Sulphate production over the CRTTM: what fuel sulphur level is required to enable the EU 4 and EU 5 PM standards to be met?". *SAE Technical Paper* 2000-01-1875. 2000. **Aparece en: Cap. 2**-[33].
- [4] Altafini, C.R., Mirandola, A. "A chemical equilibrium model of the coal gasification process based on the minimization of the Gibbs free energy". *Florence World Energy Research Symposium (FLOWERS)*. 1997. **Aparece en: Cap. 3**-[35].
- [5] Amsden, A.A. "KIVA-3: a KIVA program with block structured mesh for complex geometries". *Report LA-12503-MS*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico. 1993. **Aparece en: Cap. 3**-[16].
- [6] Arcaklioglu, E., Çelikten, İ. "A diesel engine's performance and exhaust emissions". *Applied Energy*, Vol. 80, pp. 11-22. 2005. **Aparece en: Cap. 3**-[8].
- [7] Arcoumanis, C., Jou, C.S. "Measurement and prediction of transient NO_x emissions in DI Diesel engines". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, C448/039, pp. 97-105. 1992. **Aparece en: Cap. 3**-[44], **Cap. 4**-[22].
- [8] Armas, O. "Diagnóstico experimental del proceso de combustión en motores Diesel de inyección directa". *Tesis doctoral*. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV 98.2207. 1998. **Aparece en: Cap. 1**-[8], **Cap. 5**-[7].
- [9] Armas, O., Ballesteros, R., Martos, F.J., Agudelo, J.R. "Characterization of light duty Diesel engine pollutant emissions using water-emulsified fuel". *Fuel*, Vol. 84, pp. 1011-1018. 2005. **Aparece en: Cap. 4**-[11].
- [10] Arrègle, J., López, J.J., García, J.M., Fenollosa, C. "Development of a zero-dimensional Diesel combustion model. Part 1: Analysis of the quasi-steady diffusion combustion phase". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 1301-1317. 2003. **Aparece en: Cap. 1**-[14], **Cap. 3**-[24], **Cap. 5**-[20].
- [11] Arrègle, J., López, J.J., García, J.M., Fenollosa, C. "Development of a zero-dimensional Diesel combustion model. Part 2: Analysis of the transient, initial and final diffusion combustion phases". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 1319-1331. 2003. **Aparece en: Cap. 1**-[15], **Cap. 3**-[25], **Cap. 5**-[21].
- [12] Arsie, I., Di Genova, F., Planese, C., Sorrentino, M., Rizzo, G., Caraceni, A., Cioffi, P., Flauti, G. "Development and identification of phenomenological models for combustion and emissions of common-rail multi-jet diesel engines". *SAE Technical Paper* 2004-01-1877. 2004. **Aparece en: Cap. 3**-[26].
- [13] Arsie, I., Pianese, C., Rizzo, G. "Models for the prediction of performance and emissions in a spark ignition engine - A sequentially structured approach". *SAE Technical Paper* 980779. 1998. **Aparece en: Cap. 3**-[48].

- [14] Ballesteros, R. "Análisis experimental de las emisiones de partículas de un motor Diesel con combustibles convencionales y alternativos". *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2002. **Aparece en: Cap. 1**-[9].
- [15] Ballesteros, R., Hernández, J.J., Lyons, L.L., Tapia, A. "Speciation of Diesel exhaust hydrocarbons emissions using biofuels on an automotive engine". *THIESEL 2006 Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines*. 2006. **Aparece en: Cap. 1**-[12], **Cap. 2**-[48].
- [16] Barba, C., Burkhardt, C., Boulouchos, K., Bargende, M. "A phenomenological combustion model for heat release rate prediction in high-speed DI diesels engines with common rail injection". *SAE Technical Paper* 2000-01-2933. 2000. **Aparece en: Cap. 3**-[21].
- [17] Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, TH., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J. "Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1". *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 59-79. 1994. **Aparece en: Cap. 4**-[33], **Cap. 5**-[2], **Anexo A2**-[1].
- [18] Bazari, Z. "A DI Diesel combustion and emission predictive capability for use in cycle simulation". *SAE Technical Paper* 920462. 1992. **Aparece en: Cap. 2**-[38], **Cap. 3**-[43], **Anexo A2**-[32].
- [19] Becker, H.A., Yamazaki, S. "Entrainment, momentum flux and temperature in vertical free turbulent diffusion flames". *Combustion and Flame*, Vol. 33, pp. 123-149. 1978. **Aparece en: Cap. 5**-[30].
- [20] BOE. Ministerio de Economía. "Real Decreto 1700/2003, de 15 de diciembre, por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de biocarburantes". *BOE* nº 307, pp. 45961-45971. 24 diciembre 2003. **Aparece en: Cap. 2**-[39].
- [21] Bowman, C.T. "Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 33-45. 1975. **Aparece en: Cap. 2**-[21], **Cap. 3**-[40], **Cap. 4**-[15], **Anexo A2**-[24].
- [22] Bozzelli, J.W., Dean, A.M. "O + NNH: a possible new route for NO_x formation in flames". *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 27, pp. 1097-1109. 1995. **Aparece en: Cap. 2**-[27], **Cap. 3**-[64].
- [23] Brouwer, J., Heap, M.P., Pershing, D.W., Smith, P.J. "A model for prediction of selective noncatalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia, urea and cyanuric acid with mixing limitations in the presence of CO". *26th Symposium (international) on Combustion, The Combustion Institute*. Italia. pp. 2117-2124. 1996. **Aparece en Anexo A2**-[39].
- [24] Burden, R.L., Faires, J.D. "Análisis numérico". *Grupo Editorial Iberoamérica*. 1985. **Aparece en: Cap. 4**-[24].
- [25] Cardone, M., Prati, M.V., Rocco, V., Seggiani, M., Senatore, A., Vitolo, S. "Brassica Carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions". *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, pp. 4656-4662. 2002. **Aparece en: Cap. 4**-[51].

- [26] Caretto, L.S. "Mathematical modeling of pollutant formation". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 47-71. 1976. **Aparece en: Cap. 2-[37], Cap. 3-[83]**.
- [27] Cariappa, C., Narney, J.K., Laster, W.R., Caton, J.A. "Effect of carbon monoxide on nitric oxide in exhaust gases". *Combustion Science and Technology*, Vol. 100, pp. 355-361. 1994. **Aparece en: Cap. 2-[31]**.
- [28] Carreras, R., Comas, A., Calvo, A. "Cinética de formación del NO en procesos de combustión". *Cuadernos para la modelización y la experimentación*, nº 3. Universidad Politécnica de Cataluña. 1990. **Aparece en: Cap. 2-[13], Cap. 3-[42], Cap. 4-[31], Anexo A2-[2]**.
- [29] Carslaw, D.C. "Evidence of an increasing NO₂/NO_x emissions ratio from road traffic emissions". *Atmospheric Environment*, Vol. 39, pp. 4793-4802. 2005. **Aparece en: Cap. 2-[32]**.
- [30] Chan, S.H., He, Y., Sun, J.H. "Prediction of transient nitric oxide in Diesel exhaust". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 213, pp. 327-339. 1999. **Aparece en: Cap. 3-[49]**.
- [31] Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A., Syverud, A.N. "JANAF Thermochemical Tables, Third Edition". *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1986. **Aparece en: Cap. 2-[8], Cap. 4-[21]**.
- [32] Chen, W., Smoot, L.D., Fletcher, T.H., Boardman, R.D. "A computational method for determining global fuel-NO rate expressions. Part 1". *Energy & Fuels*, Vol. 10, pp. 1036-1045. 1996. **Aparece en: Cap. 3-[90]**.
- [33] Chen, W., Smoot, L.D., Hill, S.C., Fletcher, T.H. "Global rate expression for nitric oxide reburning. Part 2". *Energy & Fuels*, Vol. 10, pp. 1046-1052. 1996. **Aparece en: Cap. 3-[91]**.
- [34] Chmela, F.G., Orthaber, G.C. "Rate of heat release prediction for direct injection diesel engines based on purely mixing controlled combustion". *SAE Technical Paper* 1999-01-0186. 1999. **Aparece en: Cap. 3-[15]**.
- [35] Clutter, J.K., Mikolaitis, D.W., Shyy, W. "Reaction mechanism requirements in shock-induced combustion simulations". *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28, Part I, pp. 663-669. 2000. **Aparece en: Anexo A2-[15]**.
- [36] Cornet, I., Nero, W.E. "Emulsified fuels in compression ignition engines". *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 47, pp. 2133-2141. 1955. **Aparece en: Cap. 4-[6]**.
- [37] Correas, D. "Estudio teórico-experimental del chorro libre Diesel isoterma". Tesis Doctoral. *Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia*, SPUPV 98.2165. 1998. **Aparece en: Cap. 5-[23]**.
- [38] Cui, Y., Deng, K., Wu, J. "A direct injection diesel combustion model for use in transient condition analysis". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 215, Part D, 995-1004. 2001. **Aparece en: Cap. 3-[22]**.
- [39] Cullis, C.F., Mulcahy, M.F.R. "The kinetics of combustion of gaseous sulphur compounds". *Combustion and Flame*, Vol. 18, pp. 225-292. 1972. **Aparece en: Cap. 2-[42]**.

- [40] Curran, H.J., Gaffuri, P., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. "A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation". *Combustion and Flame*, Vol. 114, pp. 149-177. 1998. **Aparece en: Cap. 3-[75].**
- [41] Dec, J.E. "Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging". *SAE Technical Paper* 970873. 1997. **Aparece en: Cap. 1-[3], Cap. 2-[2], Cap. 3-[19], Cap. 4-[30], Cap. 5-[6].**
- [42] Desantes, J.M., Benajes, J.V., Molina, S.A., Hernández, L. "Multi-objective optimization of heavy-duty diesel engines under stationary conditions". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 219, pp. 77-87. 2005. **Aparece en: Cap. 3-[9].**
- [43] Desantes, J.M., Lapuerta, M. "Fundamentos de combustión". *SPUPV* 91.657. 1991. **Aparece en: Cap. 2-[17], Anexo A2-[28].**
- [44] Desantes, J.M., Lapuerta, M., Doménech, C. "Mapas de formación y emisión de contaminantes en un motor Diesel". *Anales de Ingeniería Mecánica*. Año 10. Vol. 2. pp. 351-358. 1994. **Aparece en: Cap. 3-[82].**
- [45] Desantes, J.M., Lapuerta, M., Salavert, J.M. "Study on independent effects of Diesel engine operating conditions on nitric oxide formation and emissions through schematical combustion simulation". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*. Vol. 210. pp. 71-80. 1996. **Aparece en: Cap. 3-[47], Cap. 4-[23].**
- [46] Directiva 98/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de Octubre de 1998. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*. L 350/1-56. 1998. **Aparece en: Cap. 2-[11].**
- [47] Dodge, L.G., Kubesh, J.T., Naegeli, D.W., Campbell, P.F. "Modeling NO_x emissions from lean-burn natural gas engines". *SAE Technical Paper* 981389. 1998. **Aparece en: Cap. 3-[89].**
- [48] Dupont, V., Williams, A. "NO_x mechanisms in rich methane-air flames". *Combustion and Flame*, Vol. 114, pp. 103-118. 1998. **Aparece en: Cap. 3-[74].**
- [49] Durán, A., Monteagudo, J.M., Armas, O., Hernández, J.J. "Scrubbing effect on diesel particulate matter from transesterified waste oils blends". *Fuel*, Vol. 85, pp. 923-928. 2006. **Aparece en: Cap. 2-[43], Cap. 4-[5].**
- [50] Easley, W.L., Mellor, A.M. "NO decomposition in Diesel engines". *SAE Technical Paper* 1999-01-3546. 1999. **Aparece en: Anexo A2-[35].**
- [51] Edelman, R.B., Harsha, P.T. "Laminar and turbulent gas dynamics in combustors – Current status". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 4, pp. 1-62. 1978. **Aparece en: Cap. 4-[57], Anexo A2-[6].**
- [52] Egnell, R. "A simple approach to studying the relation between fuel rate, heat release rate and NO formation in diesel engines". *SAE Technical Paper* 1999-01-3548. 1999. **Aparece en: Cap. 2-[6], Cap. 5-[19].**
- [53] Egnell, R. "Combustion diagnostics by means of multizone heat release analysis and NO calculation". *SAE Technical Paper* 981424. 1998. **Aparece en: Cap. 3-[3], Cap. 5-[4].**

- [54] Elliott, L., Ingham, D.B., Kyne, A.G., Mera, N.S., Pourkashanian, M., Wilson, C.W. "Genetic algorithms for optimisation of chemical kinetics reaction mechanism". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 30, pp. 297-328. 2004. **Aparece en: Cap. 3-[69].**
- [55] Environmental Protection Agency of United States. www.epa.gov. **Aparece en: Cap. 2-[46].**
- [56] Expósito, J.J. "Métodos numéricos para la resolución de problemas cinético-químicos en procesos de combustión". *Proyecto Fin de Carrera*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2003. **Aparece en: Cap. 1-[7], Cap. 4-[43].**
- [57] Fenimore, C.P. "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames". *Thirteenth Symposium (international) on Combustion*, pp. 373-379. The Combustion Institute. 1971. **Aparece en: Cap. 2-[20].**
- [58] Fenollosa, C. "Aportación a la descripción fenomenológica del proceso de combustión por difusión Diesel". *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia. 2003. **Aparece en: Cap. 5-[26].**
- [59] Ferguson, C.R., Kirkpatrick, A.T. "Internal combustion engines. Applied Thermosciences". Second edition. *Ed. John Wiley & Sons, Inc.* 2001. **Aparece en: Cap. 2-[7], Cap. 4-[25].**
- [60] Fernando, S., Hall, C. "NO_x reduction from biodiesel fuels". *Energy & Fuels*, Vol. 20, pp. 376-382. 2006. **Aparece en: Cap. 3-[88].**
- [61] FLUENT Flow Modeling Software. www.fluent.com/software/fluent. **Aparece en: Cap. 3-[17].**
- [62] Flynn, P.F., Durrett, R.P., Hunter, H.L., zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C., Dec, J.E., Westbrook, C.K. "Diesel combustion: an integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics, and empirical validation". *SAE Technical Paper* 1999-01-0509. 1999. **Aparece en: Cap. 2-[3], Cap. 5-[31].**
- [63] Flynn, P.F., Hunter, G.L., Durret, R.P., Farrell, L.A., Akinyemi, W.C. "Minimum engine flame temperature impacts on Diesel and spark-ignition engine NO_x production". *SAE Technical Paper* 2000-01-1177. 2000. **Aparece en: Cap. 4-[46].**
- [64] Gao, Z., Schreiber, W. "A phenomenologically based computer model to predict soot and NO_x emission in a direct injection Diesel engine". *International Journal of Engine Research*, Vol. 2, pp. 177-188. 2001. **Aparece en: Cap. 3-[23].**
- [65] Girimaji, S.S. "Reduction of large dynamical systems by minimization of evolution rate". *Physical Review Letters*, Vol. 82, pp. 2282-2285. 1999. **Aparece en: Cap. 3-[67].**
- [66] Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A. "Kinetic modeling of Hydrocarbon/Nitric oxide interactions in a flow reactor". *Combustion and Flame*, Vol. 115, pp. 1-27. 1998. **Aparece en: Cap. 3-[72], Cap. 4-[18], Cap. 5-[3], Anexo A2-[20].**
- [67] Glassman, I. "Combustion". *Ed. Academic Press, Inc.* 1987. **Aparece en: Cap. 2-[4], Cap. 3-[80], Cap. 5-[17].**

- [68] Goldsworthy, L. "Reduced kinetics schemes for oxides of nitrogen emissions from a show-speed marine diesel engine". *Energy & Fuels*, Vol. 17, pp. 450-456. 2003. **Aparece en: Cap. 3-[59]**.
- [69] Golovitchev, V., Nordin, N., Chomiak, J. "Modeling of spray formation, ignition and combustion in internal combustion engines". *Annual Report. Chalmers University of Technology*. 1997. **Aparece en Anexo A2-[40]**.
- [70] Gómez, A. "Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica". *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2006. **Aparece en: Cap. 1-[11]**.
- [71] Gordon, S., McBride, B.J. "Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations". *NASA SP-273*. 1971. **Aparece en: Cap. 3-[37], Cap. 4-[26]**.
- [72] Griffiths, J.F. "Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 21, pp. 25-107. 1995. **Aparece en: Cap. 3-[68]**.
- [73] Han, D., Mungal, M.G. "Direct measurement of entrainment in reacting/nonreacting turbulent jets". *Combustion and Flame*, Vol. 124, pp. 370-386. 2001. **Aparece en: Cap. 5-[27]**.
- [74] Harbach, J.A., Agosta, V. "Effects of emulsified fuel on combustion in a four-stroke Diesel engine". *Journal of Ship Research*, Vol. 35, pp. 356-363. 1991. **Aparece en: Cap. 4-[8]**.
- [75] Hayhurst, A.N., Lawrence, A.D. "Emissions of nitrous oxide from combustion sources". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 18, pp. 529-552. 1992. **Aparece en: Cap. 2-[35], Anexo A2-[37]**.
- [76] Hayrust, A.N., Hutchinson, E.M. "Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure". *Combustion and Flame*, Vol. 114, pp. 274-279. 1998. **Aparece en: Cap. 2-[28], Cap. 3-[61]**.
- [77] Heard, D.E., Jeffries, J.B., Smith, G.P., Crosley, D.R. "LIF measurements in methane/air flames of radicals important in prompt-NO formation". *Combustion and Flame*, Vol. 88, pp. 137-148. 1992. **Aparece en: Anexo A2-[5]**.
- [78] Henein, N.A. "Analysis of pollutant formation and control and fuel economy in diesel engines". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 165-207. 1976. **Aparece en: Cap. 2-[18]**.
- [79] Hernández, J.J. "Modelado de la formación y emisión de contaminantes en sistemas de combustión". *Tesis doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia. 2000. **Aparece en: Cap. 1-[4], Cap. 4-[1], Cap. 5-[33]**.
- [80] Hernández, J.J., Lapuerta, M. Pérez-Collado, J. "A combustion kinetic model for estimating diesel engine NOx emissions". *Combustion Theory and Modelling*, Vol. 10, pp. 639-657. 2006. **Aparece en: Cap. 5-[41]**.

- [81] Hernández, J.J., Lapuerta, M., Pérez-Collado, J. "The role of the chemical kinetics on NO_x modelling in high injection pressure Diesel flames". *Third European Combustion Meeting*. Creta (Grecia), Abril, 2007. Aparece en: **Cap. 4**-[58].
- [82] Hernández, J.J., Lapuerta, M., Sanz, J., Benajes, J. "Selection of a surrogate fuel kinetic mechanism to be used in Diesel HCCI modelling". *11th International Conference on Numerical Combustion (SIAM)*. Granada (Spain). 2006. **Aparece en: Cap. 1**-[6].
- [83] Hernández, J.J., Pérez-Collado, J., Sanz-Argent, J. "Effect of the reactants composition on the local formation of NO_x in heterogeneous combustion processes". *Third European Combustion Meeting*. Creta (Grecia), Abril, 2007. Aparece en: **Cap. 4**-[59].
- [84] Heywood, J.B. "Internal combustion engines fundamentals". *Ed. McGraw-Hill*. 1988. **Aparece en: Cap. 2**-[12], **Cap. 3**-[1], **Cap. 4**-[14], **Anexo A2**-[25].
- [85] Hinze, J.O. "Turbulence". *Ed. McGraw-Hill*. ISBN 0-07-029037-7. 1975. **Aparece en: Cap. 5**-[25].
- [86] Hiroyasu, H., Kadota, T. "Development and use of a spray combustion modelling to predict Diesel engine efficiency and pollutant emissions". *Bulletin of the JSME*, Vol. 26, pp. 569-575. 1983. **Aparece en: Cap. 3**-[18].
- [87] Horlock, J.H., Winterbone, D.E. "The thermodynamics and gas dynamics of internal-combustion engines". *Ed. Clarendon Press (Oxford)*. 1986. **Aparece en: Cap. 3**-[79].
- [88] <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/methane.htm>. 2001. **Aparece en: Cap. 3**-[78].
- [89] <http://www.chem.polimi.it/CRECKModeling/kinetic.html>. **Aparece en: Cap. 3**-[77].
- [90] http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. 1995. **Aparece en: Cap. 3**-[76], **Anexo A2**-[41].
- [91] Hunter, S.C. "Formation of SO₃ in gas turbines". *Transactions of the ASME*, Vol. 104, pp. 44-51. 1982. **Aparece en: Cap. 2**-[41], **Cap. 4**-[20], **Anexo A2**-[7].
- [92] Hunter, T.B., Wang, H., Litzinger, T.A., Frenklach, M. "The oxidation of methane at elevated pressures: Experiments and modelling". *Combustion and Flame*, Vol. 97, pp. 201-224. 1994. **Aparece en Anexo A2**-[14].
- [93] Institute for Scientific Information (ISI). Web of Science V 5.0. <http://portal.isiknowledge.com/>. **Aparece en: Cap. 1**-[2].
- [94] Jung, D., Assanis, D.N. "Multi-zone DI Diesel spray combustion model for cycle simulation studies of engine performance and emissions". *SAE Technical Paper* 2001-01-1246. 2001. **Aparece en: Cap. 3**-[5].
- [95] Kamimoto, T., Kobayashi, H. "Combustion processes in diesel engines". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 17, pp. 163-189. 1991. **Aparece en: Cap. 2**-[5], **Cap. 5**-[18].
- [96] Kaplan, C.R., Patnaik, G., Kailasanath, K. "Universal relationships in sooting methane-air diffusion flames". *Combustion Science and Technology*, Vol. 131, pp. 39-65. 1998. **Aparece en: Cap. 4**-[39], **Anexo A2**-[9].

- [97] Keck, J.C., Gillespie, D. "Rate-controlled partial equilibrium method for treating reacting gas mixtures". *Combustion and Flame*, Vol. 17, pp. 237-241. 1971. **Aparece en: Cap. 3-[65], Cap. 4-[45].**
- [98] Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A. "The CHEMKIN thermodynamic data base". *Sandia National Laboratories*. Report SAND87-8215B. **Aparece en: Cap. 4-[27].**
- [99] Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., Coltrin, M.E., Grcar, J.F., Meeks, E., Moffat, H.K., Lutz, A.E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M.D., Warnatz, J., Evans, G.H., Larson, R.S., Mitchell, R.E., Petzold, L.R., Reynolds, W.C., Caracotsios, M., Stewart, W.E., Glarborg, P., Wang, C., Adigun, O., Houf, W.G., Chou, C.P., Miller, S.F. "CHEMKIN Collection, Release 3.7.1". *Reaction Design, Inc.*, San Diego, CA. 2003. **Aparece en: Cap. 1-[13], Cap. 3-[36], Cap. 4-[52].**
- [100] Kennedy, I.M., Yam, C., Rapp, D.C., Santoro, R.J. "Modeling and measurement of soot and species in a laminar diffusion flames". *Combustion and Flame*, Vol. 107, pp. 368-382. 1996. **Aparece en: Cap. 4-[38], Anexo A2-[10].**
- [101] Kesgin, U. "Genetic algorithm and artificial neural network for engine optimisation of efficiency and NO_x emission". *Fuel*, Vol. 83, pp. 885-895. 2004. **Aparece en: Cap. 3-[7].**
- [102] Kidoguchi, Y., Noge, H., Miwa, K. "DeNO_x mechanism caused by thermal cracking hydrocarbons in stratified rich zone during diesel combustion". *COMODIA 2004 – The Sixth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines*. 2004. **Aparece en: Cap. 4-[17].**
- [103] Kilpinen, K. "NO_x emission formation in marine diesel engines - towards a quantitative understanding". *Marine News*, n° 2 (2003). Wartsila Corporation. 2003. **Aparece en: Cap. 2-[15].**
- [104] Kitamura, T., Ito, T., Senda, J., Fujimoto, H. "Extraction of the suppression effects of oxygenated fuels on soot formation using a detailed chemical kinetic model". *JSAE*, Vol. 22, pp. 139-145. 2001. **Aparece en: Cap. 5-[32].**
- [105] Komiyama, K., Heywood, J.B. "Predicting NO_x emissions and effects of exhaust gas recirculation in spark-ignition engines". *SAE Technical Paper 730475*. 1973. **Aparece en: Cap. 3-[39].**
- [106] Konnov, A.A., Colson, G., de Ruyck, J. "The new route forming NO via NNH". *Combustion and Flame*, Vol. 121, pp. 548-550. 2000. **Aparece en: Cap. 2-[29], Cap. 3-[62].**
- [107] Konnov, A.A., De Ruyck, J. "Kinetic modeling of nitrogen oxide decomposition at flame temperatures". *Proceedings of the Detailed Studies of Combustion Phenomena Seminar (EUROTHERM)*, Vol. 1. 1998. **Aparece en: Anexo A2-[23].**
- [108] Konnov, A.A., de Ruyck, J. "Temperature-dependent rate constant for the reaction NNH + O → NH + NO". *Combustion and Flame*, Vol. 125, pp. 1258-1264. 2001. **Aparece en: Cap. 3-[63].**
- [109] Krijnsen, H.C., van Kooten, W.E.J., Calis, H.P.A., Verbeek, R.P., van den Bleek, C.M. "Prediction of NO_x emissions from a transiently operating diesel engine using an artificial neural network". *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 22, pp. 601-607. 1999. **Aparece en: Cap. 3-[6].**

- [110] Kuo, K.K. "Principles of combustion". *Ed. John Wiley & Sons*. 1986. **Aparece en: Cap. 2**-[9].
- [111] Kusaka, J., Daisho, Y., Ikeda, A., Saito, H. "Predicting engine performance, NO_x emissions and knock phenomena in a spark ignited natural gas engine". *Proceedings of the CIMAC Congress*, Vol. 5, pp. 1283-1299. 1998. **Aparece en: Cap. 3**-[71], **Cap. 4**-[32], **Anexo A2**-[16].
- [112] Kyriakides, S.C., Dent, J.C., Mehta, P.S. "Phenomenological Diesel combustion model including smoke and NO emission". *SAE Technical Paper* 860330. 1986. **Aparece en: Cap. 3**-[41].
- [113] Lapuerta, M., Armas, O., Bermúdez, V. "Sensitivity of Diesel engine thermodynamic cycle calculation to measurement errors and estimated parameters". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 20, pp. 843-861. 2000. **Aparece en: Cap. 5**-[9].
- [114] Lapuerta, M., Armas, O., Hernández, J.J. "Diagnosis of DI Diesel combustion from in-cylinder pressure signal by estimation of mean thermodynamic properties of the gas". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 19, pp. 513-529. 1999. **Aparece en: Cap. 2**-[1], **Cap. 5**-[8].
- [115] Lapuerta, M., Ballesteros, R., Agudelo, J.R. "Effect of the gas state equation on the thermodynamic diagnostic of diesel combustion". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26, pp. 1492-1499. 2006. **Aparece en: Cap. 5**-[12].
- [116] Lapuerta, M., Hernández, J.J., Armas, O. "Kinetic modelling of gaseous emissions in a Diesel engine". *SAE Technical Paper* 2000-01-2939. 2000. **Aparece en: Cap. 2**-[30], **Cap. 5**-[5].
- [117] Lapuerta, M., Hernández, J.J., Pérez-Collado, J. "Modelo cinético multizona para la determinación de contaminantes gaseosos en motores diesel". *Anales de Ingeniería Mecánica del XVI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*. pp. 1815-1823. 15-17 Diciembre de 2004, León (España). 2004. **Aparece en: Cap. 5**-[40].
- [118] Lapuerta, M., Losilla, F., Armas, O., Hernández, J.J. "Incertidumbres asociadas a la utilización del poder calorífico del combustible en el diagnóstico de la combustión en motores de combustión interna alternativos". *Actas del XI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*, Vol.2, pp. 243-250. 1997. **Aparece en: Cap. 5**-[16].
- [119] Lavoie, G.A., Heywood, J.B., Keck, J.C. "Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines". *Combustion Science and Technology*, Vol. 1, pp. 313-326. 1970. **Aparece en: Cap. 2**-[16], **Cap. 3**-[38], **Cap. 4**-[29], **Anexo A2**-[27].
- [120] Levine, I.N. "Fisicoquímica". Tercera edición. *Ed. McGraw-Hill*. 1991. **Aparece en: Cap. 2**-[10].
- [121] Löffler, G., Sieber, R., Harasek, M., Hofbauer, H., Hauss, R., Landauf, J. "NO_x formation in natural gas combustion – evaluation of simplified reaction schemes for CFD calculations". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, pp. 6622-6633. 2005. **Aparece en: Cap. 3**-[60].
- [122] Löffler, G., Sieber, R., Harasek, M., Hofbauer, H., Hauss, R., Landauf, J. "NO_x formation in natural gas combustion – a new simplified reaction scheme for CFD calculations". *Fuel*, Vol. 85, pp. 513-523. 2006. **Aparece en: Cap. 3**-[87].

- [123] Lyons, C.M. "Estimation of diesel engine NO_x emissions from measured in-cylinder pressures". Ph. D. Thesis. University of Ireland. Dublin (Ireland). 2005. **Aparece en: Cap. 3**-[50].
- [124] Mann, M.D., Collings, M.E., Botros, P.E. "Nitrous oxide emissions in fluidized-bed combustion: fundamental chemistry and combustion testing". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 18, pp. 447-461. 1992. **Aparece en: Cap. 2**-[36].
- [125] Martos, F.J. "Caracterización morfológica de las partículas diesel". *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2006. **Aparece en: Cap. 1**-[10].
- [126] Meng, X., Jiang, Z., Wang, X., Jiang, D. "Quasi-dimensional multizone combustion model for direct injection engines fuelled with dimethyl ether". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 218, Part D, 315-322, 2004. **Aparece en: Cap. 3**-[27].
- [127] Merker, G.P., Hohlbaum, B., Rauscher, M. "Two-zone model for calculation of nitrogen-oxide formation in direct-injection Diesel engines". *SAE Technical Paper* 932454. 1993. **Aparece en: Cap. 3**-[56].
- [128] Meunier, Ph., Costa, M., Carvalho, M.G. "The formation and destruction of NO in turbulent propane diffusion flames". *Fuel*, Vol. 77, pp. 1705-1714. 1998. **Aparece en: Cap. 3**-[73], **Anexo A2**-[26].
- [129] Miller, J.A., Bowman, C.T. "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, pp. 287-338. 1989. **Aparece en: Cap. 2**-[19], **Cap. 4**-[35], **Cap. 5**-[1], **Anexo A2**-[22].
- [130] Miller, R., Davis, G., Lavoie, G., Newman, C., Gardner, T. "A super-extended Zeldovich mechanism for NO_x modeling and engine calibrations". *SAE Technical Paper* 980781. 1998. **Aparece en: Cap. 2**-[23], **Cap. 3**-[57], **Anexo A2**-[33].
- [131] Molero, J. "Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels". *PhD Thesis*. Universidad de Londres. 1998. **Aparece en: Cap. 2**-[40], **Cap. 4**-[19], **Anexo A2**-[17].
- [132] Monyem, A., Van Gerpen, J.H. "The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions". *Biomass and Bioenergy*, Vol. 20, pp. 317-325. 2001. **Aparece en: Cap. 4**-[49].
- [133] Muller, C.H., Schofield, K., Steinberg, M., Broida, H.P. "Sulfur chemistry in flames". *Proceedings of the 17th International Symposium on Combustion*. pp. 867-879. Pittsburgh. 1979. **Aparece en: Anexo A2**-[8].
- [134] Muñoz, L., Mungal, M.G. "Effects of heat release and buoyancy on flow structure and entrainment in turbulent nonpremixed flames". *Combustion and Flame*, Vol. 126, pp. 1402-1420. 2001. **Aparece en: Cap. 5**-[28].
- [135] Muñoz, M., Payri, F. "Motores de combustión interna alternativos". *Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia*. 1983. **Aparece en: Cap. 2**-[45].
- [136] Nightingale, D.R. "A fundamental investigation into the problem of NO formation in Diesel engines". *SAE Technical Paper* 750848. 1975. **Aparece en: Cap. 3**-[29], **Anexo A2**-[29].

- [137] Olcese, L.E., Toselli, B.M. "Fast and reliable numerical methods to simulate complex chemical kinetic mechanism". *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 30, pp. 349-358. 1998. **Aparece en: Cap. 4**-[42].
- [138] Olikara, C., Borman, G.L. "A computer program for calculating properties of equilibrium combustion products with some applications to I.C. engines". *SAE Technical Paper 750468*. 1975. **Aparece en: Cap. 3**-[28].
- [139] Oliveira, M., De Carli, L.C., Velásquez, J.A., Dos Santos, L.F. "Desenvolvimento de uma rotina para o cálculo da composição de equilíbrio e propriedades termodinâmicas dos produtos da combustão". *III Congresso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*. La Habana (Cuba). 1997. **Aparece en: Cap. 3**-[32].
- [140] Patterson, M.A., Kong, S.C., Hampson, G.J., Reitz, R.D. "Modeling the effects of fuel injection characteristics on Diesel engine soot and NO_x emissions". *SAE Technical Paper 940523*. 1994. **Aparece en: Cap. 3**-[46].
- [141] Payri, F., Armas, O., Desantes, R., Leiva, A.: "Modelo termodinámico para el diagnóstico experimental del proceso de combustión en motores Diesel de inyección directa (ID)". *III Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*. La Habana. Cuba. 23-26 Septiembre 1997. **Aparece en: Cap. 5**-[14].
- [142] Payri, F., Desantes, J.M., Corberán, J.M. "A quasi-steady model on gas-exchange process, some results". Motor Sympo'88. Praga (Checoslovaquia). 1988. **Aparece en: Cap. 5**-[15].
- [143] Pedersen, L.S., Glarborg, P., Dam-Johansen, K. "A reduced reaction scheme for volatile nitrogen conversion in coal combustion". *Combustion Science and Technology*, Vol. 131, pp. 193-223. 1998. **Aparece en: Cap. 2**-[26], **Anexo A2**-[18].
- [144] Pipho, M.J., Kittelson, D.B., Zarling, D.D. "NO₂ formation in a Diesel engine". *SAE Technical Paper 910231*. 1991. **Aparece en: Cap. 3**-[70], **Cap. 4**-[36], **Anexo A2**-[12].
- [145] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P. "Numerical recipes in Fortran. The art of scientific computing". *Ed. Cambridge University Press*. 1992. **Aparece en: Cap. 4**-[41].
- [146] PriceWaterHouseCoopers. Nota de prensa. 2006. **Aparece en: Cap. 1**-[1].
- [147] Qiao, J., Dent, J.C., Garner, C.P. "Diesel engine modelling under steady and transient conditions using a transputer based concurrent computer". *SAE Technical Paper 922226*. 1992. **Aparece en: Cap. 3**-[55].
- [148] Raine, R.R., Stone, C.R., Gould, J. "Modeling of nitric oxide formation in spark ignition engines with a multizone burned gas". *Combustion and Flame*, Vol. 102, pp. 241-255. 1995. **Aparece en: Cap. 3**-[2].
- [149] Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T. "Development and validation of a 3-D multi-zone combustion model for the prediction of DI Diesel engines performance and pollutants emissions". *SAE Technical Paper 981021*. 1998. **Aparece en: Cap. 3**-[4].
- [150] Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T., Tzanos, E.I., Taklis, G.N. "A fast algorithm for calculating the composition of diesel combustion products using 11 species chemical equilibrium scheme". *Advances in Engineering Software*, Vol. 19, pp. 109-119. 1994. **Aparece en: Cap. 3**-[34].

- [151] Rashidi, M. "Calculation of equilibrium composition in combustion products". *Applied Thermal Engineering*, Vol. 18, pp. 103-109. 1998. **Aparece en: Cap. 3-[33]**.
- [152] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. "The properties of gases and liquids". *Ed. McGraw-Hill*. 1987. **Aparece en: Cap. 4-[28]**.
- [153] Rodríguez, M. "Evaluación y propuestas de mejora de un modelo termodinámico de diagnóstico para motores diesel". *Proyecto Fin de Carrera*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2003. **Aparece en: Cap. 5-[10]**.
- [154] Salem, H., El-Bahnasy, S.H., Elbaz, M. "Prediction of the effect of injection parameters on NO_x emission and burning quality in the direct injection diesel engine using a modified multizone model" *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 212, pp. 427-436. 1998. **Aparece en: Cap. 5-[34]**.
- [155] Sawa, N., Kajitani, S. "Physical properties of emulsion fuel (water/oil-type) and its effects on engine performance under transient operation". *SAE Technical Paper* 920198. 1992. **Aparece en: Cap. 4-[9]**.
- [156] Schmidt, K., Van Gerpen, J.H. "The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions". *SAE Technical Paper* 961086. 1996. **Aparece en: Cap. 4-[48]**.
- [157] Serrano, C. "Estudio del comportamiento del gas de gasificación de biomasa en procesos de combustión". *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2006. **Aparece en: Cap. 1-[5]**.
- [158] Sheng, H-Z., Chen, L., Wu, C-K. "The droplet group micro-explosions in W/O Diesel fuel emulsion sprays". *SAE Technical Paper* 950855. 1995. **Aparece en: Cap. 4-[10]**.
- [159] Shundoh, S., Kakegawa, T., Tsujimura, K., Kobayashi, S. "The effect of injection parameters and swirl on diesel combustion with high pressure fuel injection". *SAE Technical Paper* 910489. 1991. **Aparece en: Cap. 5-[37]**.
- [160] Stansel, D.M., Laurendeau, N.M., Senser, D.W. "CO and NO_x emissions from a controlled-air burner: experimental measurement and exhaust correlations". *Combustion Science and Technology*, Vol. 104, pp. 207-234. 1995. **Aparece en: Cap. 3-[53]**.
- [161] Starchenko, A.V., Bubenchikov, A.M. "Numerical modelling of nitric oxides formation in pulverized coal-fired furnaces". *Proceedings of the Detailed Studies of Combustion Phenomena Seminar (EUROTHERM)*, Vol. 2. 1998. **Aparece en: Cap. 4-[4]**.
- [162] Stone, R. "Introduction to internal combustion engines". Second edition. *Society of Automotive Engineers, Inc.* 1992. **Aparece en: Cap. 3-[12]**.
- [163] Sunovala, P.D., Hulse, C., Thring, M.W. "Mixing and combustion in free enclosed turbulent jet diffusion flames". *Combustion and Flame*, Vol. 1, pp. 179-193. 1957. **Aparece en: Cap. 5-[29]**.
- [164] Syred, N., Mirzae, H., O'Doherty, T. "Low-temperature natural-gas-fired combustors and NO_x formation". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part A*, Vol. 213, pp. 181-190. 1999. **Aparece en: Cap. 3-[85]**.
- [165] Thring, M.W., Newby, M.P. "Combustion length of enclosed turbulent jet flames". *4^o Symposium International on Combustion*, pp. 789-796. 1952. **Aparece en: Cap. 5-[24]**.

- [166] Timoney, D.J., Desantes, J.M., Hernández, L., Lyons, C.M. "The development of a semi-empirical model for rapid NO_x concentration evaluation using measured in-cylinder pressure in diesel engines". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D*, Vol. 219, pp. 621-631. 2005. **Aparece en: Cap. 3**-[52].
- [167] Tinaut, F.V., Melgar, A., Horrillo, A.J. "Utilization of a quasi-dimensional model for predicting pollutant emissions in SI engines". *SAE Technical Paper* 1999-01-0223. 1999. **Aparece en: Cap. 2**-[44], **Anexo A2**-[21].
- [168] Tomeczek, J., Gradon, B. "The role of nitrous oxide in the mechanism of thermal nitric oxide formation within flame temperature range". *Combustion Science and Technology*, Vol. 125, pp. 159-180. 1997. **Aparece en: Cap. 2**-[22], **Cap. 4**-[55], **Anexo A2**-[36].
- [169] Tullin, C.J., Sarofim, A.F., Béer, J.M., Teare, J.D. "Effect of SO₂ and NO on the conversion of fuel nitrogen to N₂O and NO in single particle combustion of coal". *Combustion Science and Technology*, Vol. 106, pp. 153-166. 1995. **Aparece en: Cap. 4**-[3].
- [170] Turns, S.R. "An introduction to combustion. Concepts and applications". *Ed. McGraw-Hill*. 1996. **Aparece en: Cap. 2**-[14], **Cap. 3**-[51], **Cap. 4**-[40], **Anexo A2**-[4].
- [171] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). <http://www.unfccc.int/>. **Aparece en: Cap. 2**-[34], **Cap. 4**-[16].
- [172] Villalta, J. "Implementación de un modelo termodinámico de diagnóstico de una zona para motores diesel ID y propuesta de ampliación a dos zonas". *Proyecto Fin de Carrera*. Universidad de Castilla - La Mancha. 2004. **Aparece en: Cap. 5**-[11].
- [173] Visona, S.P., Stanmore, B.R. "Modeling NO_x release from a single coal particle: I. Formation of NO from volatile nitrogen". *Combustion and Flame*, Vol. 105, pp. 92-103. 1996. **Aparece en: Cap. 2**-[25].
- [174] Visona, S.P., Stanmore, B.R. "Prediction of nitric oxide formation in a turbulent premixed pulverised coal flame". *Proceedings of the Second International Conference on Combustion and Emissions Control of the Institute of Energy*. Londres (Reino Unido). 1995. **Aparece en: Cap. 2**-[24].
- [175] Wade, W.R., Hunter, C.E., Trinker, F.H., Cikanek, H.A. "Reduction of NO_x and particulate emissions in the Diesel combustion process". *Transactions of the ASME*, Vol. 109, pp. 426-434. 1987. **Aparece en: Cap. 3**-[54], **Cap. 5**-[22].
- [176] Wadha, A.R., Abraham, J. "An investigation of the dependence of NO and soot formation and oxidation in transient combustng jets on injection and chamber conditions". *SAE Technical Paper* 2000-01-0507. 2000. **Aparece en: Cap. 5**-[35].
- [177] Wallace, F.J., Khalil Arya, S., Hawley, J.G., Dang, D. "A zero dimensional simulation model for HSDI diesel engines for predicting NO_x, spray and swirl formation". *Thermofluidynamic processes in Diesel engines, THIESEL 2000 Conference Proceedings*, pp. 369-384, Valencia, España. 2000. **Aparece en: Cap. 3**-[13].
- [178] Wang, G., Li, G.X., Liu, Y., Chen, L., Zhang, X., Lu, J. "A developed model for emissions prediction of a DI diesel engine". *SAE Technical Paper* 1999-01-0233. 1999. **Aparece en: Cap. 3**-[20].

- [179] Way, R.J. "Methods for determination of composition and thermodynamic properties of combustion products for internal combustion engine calculations". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 190, pp. 687-697. 1977. **Aparece en: Cap. 3-[30], Cap. 4-[44], Anexo A2-[30]**.
- [180] Wendt, J.O., Wootan, E.C., Corley, T.L. "Postflame behavior of nitrogenous species in the presence of fuel sulfur: I. Rich, Moist, CO/Ar/O₂ Flames". *Combustion and Flame*, Vol. 49, pp. 261-274. 1983. **Aparece en: Cap. 4-[37], Anexo A2-[38]**.
- [181] Westerholm, R., Christensen, A., Törnqvist, M., Ehrenberg, L., Rannug, U., Sjögren, M., Rafter, J., Soontjens, M., Almén, J., Grägg, K. "Comparison of exhaust emissions from swedish environmental classified diesel fuel (MK1) and European program on emissions, fuels and engine technologies (EPEFE) reference fuel: A chemical and biological characterization, with viewpoints on cancer risk". *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, pp. 1748-1754. 2001. **Aparece en: Cap. 2-[47]**.
- [182] Wikipedia. www.wikipedia.com. **Aparece en: Cap. 4-[12]**.
- [183] Williams, A. "Combustion of liquids fuel sprays". Ed. *Butterworths* (Londres). 1990. **Aparece en: Cap. 3-[81]**.
- [184] Williams, A. "Fundamentals of oil combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 2, pp. 167-179. 1976. **Aparece en: Cap. 4-[13]**.
- [185] Williams, A., Pourkashanian, M., Jones, J.M., Rowlands, L. "A review of NO_x formation and reduction mechanism in combustion systems with particular reference to coal". *Proceedings of the Second International Conference on Combustion and Emissions Control of the Institute of Energy*. Londres (Reino Unido). 1995. **Aparece en: Cap. 3-[84], Cap. 4-[54], Anexo A2-[34]**.
- [186] Williams, F.A. "Studies of NO_x production in diffusion flames, using reduced chemistry". *Proceedings of the Joint Meeting of the Italian and Spanish Sections of the Combustion Institute*. Stresa (Italia). 1993. **Aparece en: Anexo A2-[11]**.
- [187] Witt, H., Hassenforder, M., Gissinger, G.L. "Modelling and identification of a diesel combustion process with the downhill gradient search method". *SAE Technical Paper* 950854. 1995. **Aparece en: Cap. 3-[14]**.
- [188] Woschni, G. "A universally applicable equation for the instantaneous heat transfer coefficient in the internal combustion engine". *SAE Technical Paper* 670931. 1967. **Aparece en: Cap. 5-[13]**.
- [189] Wu, B., Prucka, R.G., Filipi, Z.S., Kramer, D.M., Ohl, G.L. "Cam-phasing optimization using artificial neural networks as surrogate models—fuel consumption and NO_x emissions". *SAE Technical Paper* 2006-01-1512. 2006. **Aparece en: Cap. 3-[11]**.
- [190] Xu, M., Fan, Y., Yuan, J., Sheng, C., Yao, H. "A simplified fuel-NO_x model based on regression analysis". *International Journal of Energy Research*, Vol. 23, pp. 157-168. 1999. **Aparece en: Cap. 3-[92]**.
- [191] Yamaki, Y., Kamikubo, H., Kohketsu, S., Mori, K., Kato, K. "Application of common rail fuel injection system to a heavy duty diesel engine". *SAE Technical Paper* 942294. 1994. **Aparece en: Cap. 5-[38]**.

- [192] Yamane, K., Ueta, A., Shimamoto, Y. "Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine". *International Journal of Engine Research*, Vol. 2, pp. 249-261. 2001. **Aparece en: Cap. 4**-[50].
- [193] Yang, W., Blasiak, W. "Mathematical modelling of NO emissions from high-temperature air combustion with nitrous oxide mechanism". *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, pp. 943-957. 2005. **Aparece en: Cap. 3**-[86].
- [194] Yoshizaki, Nishida, K., Hiroyasu, H. "Approach to low NO_x and smoke emission engines by using phenomenological simulation". *SAE Technical Paper* 930612. 1993. **Aparece en: Cap. 3**-[45].
- [195] Yu, R.C., Shaded, S.M. "Effects of injection timing and exhaust gas recirculation on emissions from a D.I. Diesel engine". *SAE Technical Paper* 811234. 1981. **Aparece en: Cap. 4**-[53], **Cap. 5**-[36], **Anexo A2**-[31].
- [196] Yuanji, M., Chongji, Z., Youping, Z., Requen, W. "Experimental study on the reduction of emissions in a Diesel engine using steam emulsified oil as fuel". *SAE Technical Paper* 865017. 1986. **Aparece en: Cap. 4**-[7].
- [197] Zabetta, E.C., Kilpinen, P. "Improved NO_x submodel for in-cylinder CFD simulation of low- and medium-speed compression ignition engines". *Energy & Fuels*, Vol. 15, pp. 1425-1433. 2001. **Aparece en: Cap. 3**-[58], **Cap. 4**-[56].
- [198] Zabetta, E.C., Kilpinen, P., Hupa, M., Stahl, K., Leppälähti, J., Cannon, M., Nieminen, J. "Kinetic modeling study on the potential of staged combustion in gas turbines for the reduction of nitrogen oxide emissions from biomass IGCC plants". *Energy & Fuels*, Vol. 14, pp. 751-761. 2000. **Aparece en: Anexo A2**-[19].
- [199] Zachariah, M.R., Smith, O.I. "Experimental and numerical studies of sulfur chemistry in H₂/O₂/SO₂ flames". *Combustion and Flame*, Vol. 69, pp. 125-139. 1987. **Aparece en: Cap. 4**-[2], **Anexo A2**-[3].
- [200] Zanforlin, S., Reitz, R.D., Gentili, R. "Studying the roles of kinetics and turbulence in the simulation of Diesel combustion by means of an extended characteristic-time-model". *SAE Technical Paper* 1999-01-1177. 1999. **Aparece en: Cap. 3**-[66], **Cap. 4**-[34], **Anexo A2**-[13].
- [201] Zeldovich, Y. "The oxidation of nitrogen in combustion and explosions". *Acta Physicochimica USSR*, Vol. 21, pp. 577-628. 1946. **Aparece en: Cap. 4**-[47].
- [202] Zhou, H., Cen, K., Fan, J. "Multi-objective optimization of the coal combustion performance with artificial neural networks and genetic algorithms". *International Journal of Energy Research*, Vol. 29, pp. 499-510. 2005. **Aparece en: Cap. 3**-[10].

Anexo 1

Sistemas de ecuaciones para la obtención de la composición de los productos de la combustión

Contenido

A1.1. Problema de equilibrio químico	203
A1.2. Problema cinético-químico	205

A1.1. Problema de equilibrio químico

A continuación se muestra el sistema de 38 ecuaciones algebraicas no lineales (ecuaciones (A1.1) a (A1.38)) que el modelo de equilibrio resuelve mediante el método de Newton-Raphson para calcular el número de moles de las 38 especies consideradas. Las seis primeras de estas 38 ecuaciones corresponden a los balances atómicos de los elementos que constituyen dichas especies (C, H, O, N, S y Ar).

1) Balance atómico del carbón:

$$\begin{aligned} n_f \cdot n + n_{ox} \cdot (X_{ox,CO_2} + X_{ox,CO} + X_{ox,CN} + X_{ox,HCN} + X_{ox,NCO} + X_{ox,COS} + X_{ox,CH_4} + \\ + X_{ox,HCO} + X_{ox,CH_2O} + X_{ox,CH_3} + X_{ox,CH_3O} + 2 \cdot X_{ox,C_2H_4} + 2 \cdot X_{ox,C_2H_3} + \\ + 2 \cdot X_{ox,CH_2HCO}) = n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CN} + n_{HCN} + n_{NCO} + n_{COS} + n_{CH_4} + n_{HCO} + \\ + n_{CH_2O} + n_{CH_3} + n_{CH_3O} + 2 \cdot n_{C_2H_4} + 2 \cdot n_{C_2H_3} + 2 \cdot n_{CH_2HCO} \end{aligned} \quad (A1.1)$$

2) Balance atómico del hidrógeno:

$$\begin{aligned} n_f \cdot m + n_{ox} \cdot (2 \cdot X_{ox,H_2O} + 2 \cdot X_{ox,H_2} + X_{ox,OH} + X_{ox,H} + X_{ox,HO_2} + 3 \cdot X_{ox,NH_3} + \\ + 2 \cdot X_{ox,NH_2} + X_{ox,NH} + X_{ox,HCN} + X_{ox,HS} + 2 \cdot X_{ox,H_2S} + 4 \cdot X_{ox,CH_4} + 2 \cdot X_{ox,H_2O_2} + \\ + X_{ox,HCO} + 2 \cdot X_{ox,CH_2O} + 3 \cdot X_{ox,CH_3} + 3 \cdot X_{ox,CH_3O} + 4 \cdot X_{ox,C_2H_4} + 3 \cdot X_{ox,C_2H_3} + \\ + 3 \cdot X_{ox,CH_2HCO}) = 2 \cdot n_{H_2O} + 2 \cdot n_{H_2} + n_{OH} + n_H + n_{HO_2} + 3 \cdot n_{NH_3} + 2 \cdot n_{NH_2} + \\ + 2 \cdot n_{NH} + n_{HCN} + n_{HS} + 2 \cdot n_{H_2S} + 4 \cdot n_{CH_4} + 2 \cdot n_{H_2O_2} + n_{HCO} + 2 \cdot n_{CH_2O} + \\ + 3 \cdot n_{CH_3} + 3 \cdot n_{CH_3O} + 4 \cdot n_{C_2H_4} + 3 \cdot n_{C_2H_3} + 3 \cdot n_{CH_2HCO} \end{aligned} \quad (A1.2)$$

3) Balance atómico del oxígeno:

$$\begin{aligned} n_f \cdot p + n_{ox} \cdot (2 \cdot X_{ox,O_2} + 2 \cdot X_{ox,CO_2} + X_{ox,H_2O} + X_{ox,CO} + X_{ox,NO} + X_{ox,OH} + \\ + X_{ox,O} + X_{ox,N_2O} + 2 \cdot X_{ox,NO_2} + 2 \cdot X_{ox,HO_2} + X_{ox,NCO} + X_{ox,SO} + 2 \cdot X_{ox,SO_2} + \\ + 3 \cdot X_{ox,SO_3} + X_{ox,COS} + 2 \cdot X_{ox,H_2O_2} + X_{ox,HCO} + X_{ox,CH_2O} + X_{ox,CH_3O} + X_{ox,CH_2HCO}) = \\ = 2 \cdot n_{O_2} + 2 \cdot n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{NO} + n_{OH} + n_O + n_{N_2O} + 2 \cdot n_{NO_2} + 2 \cdot n_{HO_2} + \\ + n_{NCO} + n_{SO} + 2 \cdot n_{SO_2} + 3 \cdot n_{SO_3} + n_{COS} + 2 \cdot n_{H_2O_2} + n_{HCO} + n_{CH_2O} + n_{CH_3O} + n_{CH_2HCO} \end{aligned} \quad (A1.3)$$

4) Balance atómico del nitrógeno:

$$\begin{aligned} n_f \cdot k + n_{ox} \cdot (2 \cdot X_{ox,N_2} + X_{ox,NO} + X_{ox,N} + 2 \cdot X_{ox,N_2O} + X_{ox,NO_2} + X_{ox,NH_3} + \\ + X_{ox,NH_2} + X_{ox,NH} + X_{ox,CN} + X_{ox,HCN} + X_{ox,NCO}) = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO} + n_N + \\ + 2 \cdot n_{N_2O} + n_{NO_2} + n_{NH_3} + n_{NH_2} + n_{NH} + n_{CN} + n_{HCN} + n_{NCO} \end{aligned} \quad (A1.4)$$

5) Balance atómico del azufre:

$$\begin{aligned} n_f \cdot s + n_{ox} \cdot (X_{ox,S} + 2 \cdot X_{ox,S_2} + X_{ox,SO} + X_{ox,SO_2} + X_{ox,SO_3} + X_{ox,HS} + \\ + X_{ox,H_2S} + X_{ox,COS}) = n_S + 2 \cdot n_{S_2} + n_{SO} + n_{SO_2} + n_{SO_3} + n_{HS} + n_{H_2S} + n_{COS} \end{aligned} \quad (A1.5)$$

6) Balance atómico del argón:

$$n_{ox} \cdot X_{ox,Ar} = n_{Ar} \quad (A1.6)$$

$$K_{n,R4.1} \cdot n_{N_2} \cdot n_{O_2} - n_{NO}^2 = 0 \quad (A1.7)$$

$$K_{n,R4.2} \cdot n_{O_2} \cdot n_{H_2O}^2 - n_{OH}^4 = 0 \quad (A1.8)$$

$$K_{n,R4.3} \cdot n_{O_2} \cdot n_{CO}^2 - n_{CO_2}^2 = 0 \quad (A1.9)$$

$$K_{n,R4.4} \cdot n_{O_2} \cdot n_{H_2}^2 - n_{H_2O}^2 = 0 \quad (A1.10)$$

$$K_{n,R4.5} \cdot n_{N_2} - n_N^2 = 0 \quad (A1.11)$$

$$K_{n,R4.6} \cdot n_{H_2} - n_H^2 = 0 \quad (A1.12)$$

$$K_{n,R4.7} \cdot n_{O_2} - n_O^2 = 0 \quad (A1.13)$$

$$K_{n,R4.8} \cdot n_{N_2}^{0.5} \cdot n_{O_2} - n_{NO_2} = 0 \quad (A1.14)$$

$$K_{n,R4.9} \cdot n_{N_2} \cdot n_{O_2}^{0.5} - n_{N_2O} = 0 \quad (A1.15)$$

$$K_{n,R4.10} \cdot n_{O_2} \cdot n_{H_2}^{0.5} - n_{HO_2} = 0 \quad (A1.16)$$

$$K_{n,R4.11} \cdot n_{N_2}^{0.5} \cdot n_{H_2}^{0.5} - n_{NH} = 0 \quad (A1.17)$$

$$K_{n,R4.12} \cdot n_{O_2}^{0.5} \cdot n_{S_2}^{0.5} - n_{SO} = 0 \quad (A1.18)$$

$$K_{n,R4.13} \cdot n_{O_2}^{0.5} \cdot n_{SO} - n_{SO_2} = 0 \quad (A1.19)$$

$$K_{n,R4.14} \cdot n_{O_2} \cdot n_{SO} - n_{SO_3} = 0 \quad (A1.20)$$

$$K_{n,R4.15} \cdot n_{O_2}^{0.5} \cdot n_S - n_{SO} = 0 \quad (A1.21)$$

$$K_{n,R4.16} \cdot n_{N_2}^{0.5} \cdot n_{H_2}^{1.5} - n_{NH_3} = 0 \quad (A1.22)$$

$$K_{n,R4.17} \cdot n_{CO} \cdot n_{SO} - n_O \cdot n_{COS} = 0 \quad (A1.23)$$

$$K_{n,R4.18} \cdot n_{H_2O} \cdot n_{SO_2} - n_{O_2}^{1.5} \cdot n_{H_2S} = 0 \quad (A1.24)$$

$$K_{n,R4.19} \cdot n_O \cdot n_{H_2S} - n_{OH} \cdot n_{HS} = 0 \quad (A1.25)$$

$$K_{n,R4.20} \cdot n_{N_2}^{0.5} \cdot n_{CO_2} \cdot n_{H_2}^{0.5} - n_{O_2} \cdot n_{HCN} = 0 \quad (A1.26)$$

$$K_{n,R4.21} \cdot n_H \cdot n_{HCN} - n_{H_2} \cdot n_{CN} = 0 \quad (A1.27)$$

$$K_{n,R4.22} \cdot n_{NO} \cdot n_{NCO} - n_{N_2} \cdot n_{CO_2} = 0 \quad (A1.28)$$

$$K_{n,R4.23} \cdot n_{OH} \cdot n_{NH_3} - n_{H_2O} \cdot n_{NH_2} = 0 \quad (A1.29)$$

$$K_{n,R4.24} \cdot n_{H_2O} \cdot n_{CH_4} - n_{CO} \cdot n_{H_2}^3 = 0 \quad (A1.30)$$

$$K_{n,R4.25} \cdot n_{H_2O_2} \cdot n_{OH} - n_{H_2O} \cdot n_{HO_2} = 0 \quad (A1.31)$$

$$K_{n,R4.26} \cdot n_{HCO} \cdot n_H - n_{CO} \cdot n_{H_2} = 0 \quad (A1.32)$$

$$K_{n,R4.27} \cdot n_{CH_2O} \cdot n_{OH} - n_{HCO} \cdot n_{H_2O} = 0 \quad (A1.33)$$

$$K_{n,R4.28} \cdot n_{CH_3} \cdot n_O - n_{CH_2O} \cdot n_H = 0 \quad (A1.34)$$

$$K_{n,R4.29} \cdot n_{CH_3O} \cdot n_H - n_{CH_2O} \cdot n_{H_2} = 0 \quad (A1.35)$$

$$K_{n,R4.30} \cdot n_{C_2H_4} \cdot n_{O_2} - n_{CO}^2 \cdot n_{H_2}^2 = 0 \quad (A1.36)$$

$$K_{n,R4.31} \cdot n_{C_2H_3} \cdot n_H - n_{C_2H_4} = 0 \quad (A1.37)$$

$$K_{n,R4.32} \cdot n_{\text{CH}_2\text{HCO}} \cdot n_{\text{H}_2} - n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{HCO}} = 0 \quad (\text{A1.38})$$

A1.2. Problema cinético-químico

En este apartado se muestran las 38 ecuaciones diferenciales (ecuaciones (A1.39) a (A1.76)) que se resuelven, mediante el método de Rosenbrock de cuarto orden, tanto en el modelo cinético como en el modelo adaptado a condiciones de un motor diesel de inyección directa para hallar la concentración instantánea de cada una de las 38 especies consideradas.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = & k_{f15}[\text{N}][\text{NO}] - k_{b15}[\text{N}_2][\text{O}] + k_{f18}[\text{N}_2\text{O}][\text{M}_{18}] - k_{b18}[\text{N}_2][\text{O}][\text{M}_{18}] + \\ & + k_{f20}[\text{N}_2\text{O}][\text{O}] - k_{b20}[\text{N}_2][\text{O}_2] + k_{f21}[\text{N}_2\text{O}][\text{H}] - k_{b21}[\text{N}_2][\text{OH}] + \\ & + k_{f32}[\text{NCO}][\text{NO}] + k_{f39}[\text{NH}_2][\text{NO}] - k_{b39}[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}] + \\ & + k_{f45}[\text{NH}][\text{NO}] - k_{b45}[\text{N}_2][\text{OH}] \end{aligned} \quad (\text{A1.39})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = & -k_{f1}[\text{H}][\text{O}_2] + k_{b1}[\text{OH}][\text{O}] + k_{f5}[\text{O}]^2[\text{M}_5] - k_{b5}[\text{O}_2][\text{M}_5] - \\ & - k_{f8}[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}_8] + k_{b8}[\text{HO}_2][\text{M}_8] + k_{f9}[\text{HO}_2][\text{H}] - k_{b9}[\text{H}_2][\text{O}_2] - \\ & - k_{f13}[\text{CO}][\text{O}_2] + k_{b13}[\text{CO}_2][\text{O}] - k_{f16}[\text{N}][\text{O}_2] + k_{b16}[\text{NO}][\text{O}] + \\ & + k_{f20}[\text{N}_2\text{O}][\text{O}] - k_{b20}[\text{N}_2][\text{O}_2] + k_{f23}[\text{NO}_2][\text{O}] - k_{b23}[\text{NO}][\text{O}_2] - \\ & - k_{f30}[\text{CN}][\text{O}_2] - k_{f46}[\text{NH}][\text{O}_2] - k_{f48}[\text{S}][\text{O}_2] + k_{b48}[\text{SO}][\text{O}] - \\ & - k_{f52}[\text{SO}][\text{O}_2] + k_{b52}[\text{SO}_2][\text{O}] + k_{f54}[\text{SO}_3][\text{O}] - k_{b54}[\text{SO}_2][\text{O}_2] - \\ & - k_{f74}[\text{CH}_3][\text{O}_2] + k_{b74}[\text{CH}_3\text{O}][\text{O}] - k_{f80}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{O}_2] + \\ & + k_{b80}[\text{CH}_2\text{HCO}][\text{O}] - k_{f81}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{O}_2] + k_{b81}[\text{CH}_2\text{O}][\text{HCO}] - \\ & - k_{f83}[\text{HCO}][\text{O}_2] + k_{b83}[\text{CO}][\text{HO}_2] \end{aligned} \quad (\text{A1.40})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = & k_{f11}[\text{CO}][\text{OH}] - k_{b11}[\text{CO}_2][\text{H}] + k_{f12}[\text{CO}][\text{HO}_2] - k_{b12}[\text{CO}_2][\text{OH}] + \\ & + k_{f13}[\text{CO}][\text{O}_2] - k_{b13}[\text{CO}_2][\text{O}] + k_{f14}[\text{CO}][\text{O}][\text{M}_{14}] - k_{b14}[\text{CO}_2][\text{M}_{14}] + \\ & + k_{f32}[\text{NCO}][\text{NO}] \end{aligned} \quad (\text{A1.41})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = & k_{f3}[\text{H}_2][\text{OH}] - k_{b3}[\text{H}][\text{H}_2\text{O}] + k_{f4}[\text{OH}]^2 - k_{b4}[\text{O}][\text{H}_2\text{O}] + \\ & + k_{f7}[\text{H}][\text{OH}][\text{M}_7] - k_{b7}[\text{H}_2\text{O}][\text{M}_7] + k_{f28}[\text{HCN}][\text{OH}] - \\ & - k_{b28}[\text{CN}][\text{H}_2\text{O}] + k_{f35}[\text{NH}_3][\text{OH}] - k_{b35}[\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] + \\ & + k_{f38}[\text{NH}_2][\text{OH}] - k_{b38}[\text{NH}][\text{H}_2\text{O}] + k_{f39}[\text{NH}_2][\text{NO}] - \\ & - k_{b39}[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}] + k_{f42}[\text{NH}][\text{OH}] - k_{b42}[\text{N}][\text{H}_2\text{O}] + k_{f61}[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}] - \\ & - k_{b61}[\text{HS}][\text{H}_2\text{O}] + k_{f66}[\text{CH}_4][\text{OH}] - k_{b66}[\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}] + \\ & + k_{f68}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] - k_{b68}[\text{H}_2\text{O}][\text{HO}_2] + k_{f71}[\text{CH}_2\text{O}][\text{OH}] - \\ & - k_{b71}[\text{HCO}][\text{H}_2\text{O}] + k_{f77}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{OH}] - k_{b77}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{H}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (\text{A1.42})$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{CO}]}{dt} = & -k_{f11}[\text{CO}][\text{OH}] + k_{b11}[\text{CO}_2][\text{H}] - k_{f12}[\text{CO}][\text{HO}_2] + k_{b12}[\text{CO}_2][\text{OH}] - \\
& -k_{f13}[\text{CO}][\text{O}_2] + k_{b13}[\text{CO}_2][\text{O}] - k_{f14}[\text{CO}][\text{O}][\text{M}_{14}] + k_{b14}[\text{CO}_2][\text{M}_{14}] + \\
& + k_{f26}[\text{HCN}][\text{O}] + k_{f31}[\text{NCO}][\text{H}] + k_{f33}[\text{NCO}][\text{O}] + k_{f34}[\text{NCO}][\text{NO}] - \\
& -k_{b34}[\text{N}_2\text{O}][\text{CO}] + k_{f55}[\text{COS}][\text{O}] - k_{b55}[\text{SO}][\text{CO}] + k_{f69}[\text{HCO}][\text{H}] - \\
& -k_{b69}[\text{CO}][\text{H}_2] + k_{f70}[\text{HCO}][\text{M}_{70}] - k_{b70}[\text{CO}][\text{H}][\text{M}_{70}] + \\
& + k_{f82}[\text{CH}_2\text{HCO}] - k_{b82}[\text{CH}_3][\text{CO}] + k_{f83}[\text{HCO}][\text{O}_2] - k_{b83}[\text{CO}][\text{HO}_2]
\end{aligned} \tag{A1.43}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = & -k_{f2}[\text{H}_2][\text{O}] + k_{b2}[\text{OH}][\text{H}] - k_{f3}[\text{H}_2][\text{OH}] + k_{b3}[\text{H}][\text{H}_2\text{O}] + \\
& + k_{f6}[\text{H}]^2[\text{M}_6] - k_{b6}[\text{H}_2][\text{M}_6] + k_{f9}[\text{HO}_2][\text{H}] - k_{b9}[\text{H}_2][\text{O}_2] - \\
& -k_{f27}[\text{CN}][\text{H}_2] + k_{b27}[\text{HCN}][\text{H}] + k_{f36}[\text{NH}_3][\text{H}] - \\
& -k_{b36}[\text{NH}_2][\text{H}_2] + k_{f37}[\text{NH}_2][\text{H}] - k_{b37}[\text{NH}][\text{H}_2] + k_{f40}[\text{NH}][\text{H}] - \\
& -k_{b40}[\text{N}][\text{H}_2] + k_{f56}[\text{HS}][\text{H}] - k_{b56}[\text{S}][\text{H}_2] + k_{f60}[\text{H}_2\text{S}][\text{H}] - \\
& -k_{b60}[\text{HS}][\text{H}_2] + k_{f65}[\text{CH}_4][\text{H}] - k_{b65}[\text{CH}_3][\text{H}_2] + k_{f69}[\text{HCO}][\text{H}] - \\
& -k_{b69}[\text{CO}][\text{H}_2] + k_{f72}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}] - k_{b72}[\text{HCO}][\text{H}_2] + \\
& + k_{f75}[\text{CH}_3\text{O}][\text{H}] - k_{b75}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}_2] + k_{f78}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}] - k_{b78}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{H}_2]
\end{aligned} \tag{A1.44}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{NO}]}{dt} = & -k_{f15}[\text{N}][\text{NO}] + k_{b15}[\text{N}_2][\text{O}] + k_{f16}[\text{N}][\text{O}_2] - k_{b16}[\text{NO}][\text{O}] + \\
& + k_{f17}[\text{N}][\text{OH}] - k_{b17}[\text{NO}][\text{H}] + 2k_{f19}[\text{N}_2\text{O}][\text{O}] - 2k_{b19}[\text{NO}]^2 - \\
& -k_{f22}[\text{NO}][\text{HO}_2] + k_{b22}[\text{NO}_2][\text{OH}] + k_{f23}[\text{NO}_2][\text{O}] - k_{b23}[\text{NO}][\text{O}_2] + \\
& + k_{f24}[\text{NO}_2][\text{H}] - k_{b24}[\text{NO}][\text{OH}] - k_{f32}[\text{NCO}][\text{NO}] + k_{f33}[\text{NCO}][\text{O}] - \\
& -k_{f34}[\text{NCO}][\text{NO}] + k_{b34}[\text{N}_2\text{O}][\text{CO}] - k_{f39}[\text{NH}_2][\text{NO}] + k_{b39}[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}] + \\
& + k_{f41}[\text{NH}][\text{O}] - k_{f44}[\text{NH}][\text{NO}] + k_{b44}[\text{N}_2\text{O}][\text{H}] - k_{f45}[\text{NH}][\text{NO}] + \\
& + k_{b45}[\text{N}_2][\text{OH}] + k_{f46}[\text{NH}][\text{O}_2] + k_{f62}[\text{SO}][\text{NH}] - k_{b62}[\text{HS}][\text{NO}] + \\
& + k_{f63}[\text{N}][\text{SO}] - k_{b63}[\text{NO}][\text{S}]
\end{aligned} \tag{A1.45}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{OH}]}{dt} = & k_{f1}[\text{H}][\text{O}_2] - k_{b1}[\text{OH}][\text{O}] + k_{f2}[\text{H}_2][\text{O}] - k_{b2}[\text{OH}][\text{H}] - k_{f3}[\text{H}_2][\text{OH}] + \\
& + k_{b3}[\text{H}][\text{H}_2\text{O}] - 2k_{f4}[\text{OH}]^2 + 2k_{b4}[\text{O}][\text{H}_2\text{O}] - k_{f7}[\text{H}][\text{OH}][\text{M}_7] + \\
& + k_{b7}[\text{H}_2\text{O}][\text{M}_7] + k_{f10}[\text{O}][\text{H}][\text{M}_{10}] - k_{b10}[\text{OH}][\text{M}_{10}] - k_{f11}[\text{CO}][\text{OH}] + \\
& + k_{b11}[\text{CO}_2][\text{H}] + k_{f12}[\text{CO}][\text{HO}_2] - k_{b12}[\text{CO}_2][\text{OH}] - k_{f17}[\text{N}][\text{OH}] + \\
& + k_{b17}[\text{NO}][\text{H}] + k_{f21}[\text{N}_2\text{O}][\text{H}] - k_{b21}[\text{N}_2][\text{OH}] + k_{f22}[\text{NO}][\text{HO}_2] - \\
& - k_{b22}[\text{NO}_2][\text{OH}] + k_{f24}[\text{NO}_2][\text{H}] - k_{b24}[\text{NO}][\text{OH}] - k_{f28}[\text{HCN}][\text{OH}] + \\
& + k_{b28}[\text{CN}][\text{H}_2\text{O}] - k_{f29}[\text{CN}][\text{OH}] - k_{f35}[\text{NH}_3][\text{OH}] + k_{b35}[\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] - \\
& - k_{f38}[\text{NH}_2][\text{OH}] + k_{b38}[\text{NH}][\text{H}_2\text{O}] - k_{f42}[\text{NH}][\text{OH}] + k_{b42}[\text{N}][\text{H}_2\text{O}] + \\
& + k_{f43}[\text{NH}][\text{O}] + k_{f45}[\text{NH}][\text{NO}] - k_{b45}[\text{N}_2][\text{OH}] + k_{f46}[\text{NH}][\text{O}_2] - \\
& - k_{f49}[\text{S}][\text{OH}] + k_{b49}[\text{SO}][\text{H}] - k_{f51}[\text{SO}][\text{OH}] + k_{b51}[\text{SO}_2][\text{H}] + \\
& + k_{f57}[\text{HS}][\text{O}] - k_{b57}[\text{S}][\text{OH}] + k_{f59}[\text{H}_2\text{S}][\text{O}] - k_{b59}[\text{HS}][\text{OH}] - \\
& - k_{f61}[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}] + k_{b61}[\text{HS}][\text{H}_2\text{O}] - k_{f66}[\text{CH}_4][\text{OH}] + \\
& + k_{b66}[\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}] + 2 \cdot k_{f67}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{M}_{67}] - 2 \cdot k_{b67}[\text{OH}]^2[\text{M}_{67}] - \\
& - k_{f68}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] + k_{b68}[\text{H}_2\text{O}][\text{HO}_2] - k_{f71}[\text{CH}_2\text{O}][\text{OH}] + \\
& + k_{b71}[\text{HCO}][\text{H}_2\text{O}] - k_{f77}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{OH}] + k_{b77}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{H}_2\text{O}]
\end{aligned} \tag{A1.46}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{N}]}{dt} = & -k_{f15}[\text{N}][\text{NO}] + k_{b15}[\text{N}_2][\text{O}] - k_{f16}[\text{N}][\text{O}_2] + k_{b16}[\text{NO}][\text{O}] - k_{f17}[\text{N}][\text{OH}] + \\
& + k_{b17}[\text{NO}][\text{H}] + k_{f40}[\text{NH}][\text{H}] - k_{b40}[\text{N}][\text{H}_2] + k_{f42}[\text{NH}][\text{OH}] - \\
& - k_{b42}[\text{N}][\text{H}_2\text{O}] + k_{f43}[\text{NH}][\text{O}] - k_{f63}[\text{N}][\text{SO}] + k_{b63}[\text{NO}][\text{S}]
\end{aligned} \tag{A1.47}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[H]}{dt} = & -k_{f1}[H][O_2] + k_{b1}[OH][O] + k_{f2}[H_2][O] - k_{b2}[OH][H] + \\
& + k_{f3}[H_2][OH] - k_{b3}[H][H_2O] - 2k_{f6}[H]^2[M_6] + 2k_{b6}[H_2][M_6] - \\
& - k_{f7}[H][OH][M_7] + k_{b7}[H_2O][M_7] - k_{f8}[H][O_2][M_8] + k_{b8}[HO_2][M_8] - \\
& - k_{f9}[HO_2][H] + k_{b9}[H_2][O_2] - k_{f10}[O][H][M_{10}] + k_{b10}[OH][M_{10}] + \\
& + k_{f11}[CO][OH] - k_{b11}[CO_2][H] + k_{f17}[N][OH] - k_{b17}[NO][H] - \\
& - k_{f21}[N_2O][H] + k_{b21}[N_2][OH] - k_{f24}[NO_2][H] + k_{b24}[NO][OH] + \\
& + k_{f25}[HCN][O] + k_{f27}[CN][H_2] - k_{b27}[HCN][H] + k_{f29}[CN][OH] - \\
& - k_{f31}[NCO][H] - k_{f36}[NH_3][H] + k_{b36}[NH_2][H_2] - k_{f37}[NH_2][H] + \\
& + k_{b37}[NH][H_2] - k_{f40}[NH][H] + k_{b40}[N][H_2] + k_{f41}[NH][O] + \\
& + k_{f44}[NH][NO] - k_{b44}[N_2O][H] + k_{f49}[S][OH] - k_{b49}[SO][H] + \\
& + k_{f51}[SO][OH] - k_{b51}[SO_2][H] - k_{f56}[HS][H] + k_{b56}[S][H_2] + \\
& + k_{f58}[HS][O] - k_{b58}[SO][H] - k_{f60}[H_2S][H] + k_{b60}[HS][H_2] + \\
& + k_{f64}[CH_4][M_{64}] - k_{b64}[CH_3][H][M_{64}] - k_{f65}[CH_4][H] + \\
& + k_{b65}[CH_3][H_2] - k_{f69}[HCO][H] + k_{b69}[CO][H_2] + k_{f70}[HCO][M_{70}] - \\
& - k_{b70}[CO][H][M_{70}] - k_{f72}[CH_2O][H] + k_{b72}[HCO][H_2] + k_{f73}[CH_3][O] - \\
& - k_{b73}[CH_2O][H] - k_{f75}[CH_3O][H] + k_{b75}[CH_2O][H_2] + \\
& + k_{f76}[CH_3O][M_{76}] - k_{b76}[CH_2O][H][M_{76}] - k_{f78}[C_2H_4][H] + \\
& + k_{b78}[C_2H_3][H_2] + k_{f79}[C_2H_4][O] - k_{b79}[CH_2HCO][H]
\end{aligned} \tag{A1.48}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[O]}{dt} = & k_{f1}[H][O_2] - k_{b1}[OH][O] - k_{f2}[H_2][O] + k_{b2}[OH][H] + k_{f4}[OH]^2 - \\
& - k_{b4}[O][H_2O] - 2k_{f5}[O]^2[M_5] + 2k_{b5}[O_2][M_5] - k_{f10}[O][H][M_{10}] + \\
& + k_{b10}[OH][M_{10}] + k_{f13}[CO][O_2] - k_{b13}[CO_2][O] - k_{f14}[CO][O][M_{14}] + \\
& + k_{b14}[CO_2][M_{14}] + k_{f15}[N][NO] - k_{b15}[N_2][O] + k_{f16}[N][O_2] - \\
& - k_{b16}[NO][O] + k_{f18}[N_2O][M_{18}] - k_{b18}[N_2][O][M_{18}] - k_{f19}[N_2O][O] + \\
& + k_{b19}[NO]^2 - k_{f20}[N_2O][O] + k_{b20}[N_2][O_2] - k_{f23}[NO_2][O] + \\
& + k_{b23}[NO][O_2] - k_{f25}[HCN][O] - k_{f26}[HCN][O] + k_{f30}[CN][O_2] - \\
& - k_{f33}[NCO][O] - k_{f41}[NH][O] - k_{f43}[NH][O] - k_{f47}[S_2][O] + \\
& + k_{b47}[SO][S] + k_{f48}[S][O_2] - k_{b48}[SO][O] - k_{f50}[SO][O][M_{50}] + \\
& + k_{b50}[SO_2][M_{50}] + k_{f52}[SO][O_2] - k_{b52}[SO_2][O] - k_{f53}[SO_2][O][M_{53}] + \\
& + k_{b53}[SO_3][M_{53}] - k_{f54}[SO_3][O] + k_{b54}[SO_2][O_2] - k_{f55}[COS][O] + \\
& + k_{b55}[SO][CO] - k_{f57}[HS][O] + k_{b57}[S][OH] - k_{f58}[HS][O] + \\
& + k_{b58}[SO][H] - k_{f59}[H_2S][O] + k_{b59}[HS][OH] - k_{f73}[CH_3][O] + \\
& + k_{b73}[CH_2O][H] + k_{f74}[CH_3][O_2] - k_{b74}[CH_3O][O] - k_{f79}[C_2H_4][O] + \\
& + k_{b79}[CH_2HCO][H] + k_{f80}[C_2H_3][O_2] - k_{b80}[CH_2HCO][O]
\end{aligned} \tag{A1.49}$$

$$\frac{d[Ar]}{dt} = 0 \tag{A1.50}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[N_2O]}{dt} = & -k_{f18}[N_2O][M_{18}] + k_{b18}[N_2][O][M_{18}] - k_{f19}[N_2O][O] + k_{b19}[NO]^2 - \\
& - k_{f20}[N_2O][O] + k_{b20}[N_2][O_2] - k_{f21}[N_2O][H] + k_{b21}[N_2][OH] + \\
& + k_{f34}[NCO][NO] - k_{b34}[N_2O][CO] + k_{f44}[NH][NO] - k_{b44}[N_2O][H]
\end{aligned} \tag{A1.51}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[NO_2]}{dt} = & k_{f22}[NO][HO_2] - k_{b22}[NO_2][OH] - k_{f23}[NO_2][O] + \\
& + k_{b23}[NO][O_2] - k_{f24}[NO_2][H] + k_{b24}[NO][OH]
\end{aligned} \tag{A1.52}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[HO_2]}{dt} = & k_{f8}[H][O_2][M_8] - k_{b8}[HO_2][M_8] - k_{f9}[HO_2][H] + k_{b9}[H_2][O_2] - \\
& - k_{f12}[CO][HO_2] + k_{b12}[CO_2][OH] - k_{f22}[NO][HO_2] + \\
& + k_{b22}[NO_2][OH] + k_{f68}[H_2O_2][OH] - k_{b68}[H_2O][HO_2] + \\
& + k_{f83}[HCO][O_2] - k_{b83}[CO][HO_2]
\end{aligned} \tag{A1.53}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = & -k_{f35}[\text{NH}_3][\text{OH}] + k_{b35}[\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] - k_{f36}[\text{NH}_3][\text{H}] + \\ & + k_{b36}[\text{NH}_2][\text{H}_2] \end{aligned} \quad (\text{A1.54})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NH}_2]}{dt} = & k_{f35}[\text{NH}_3][\text{OH}] - k_{b35}[\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] + k_{f36}[\text{NH}_3][\text{H}] - k_{b36}[\text{NH}_2][\text{H}_2] - \\ & - k_{f37}[\text{NH}_2][\text{H}] + k_{b37}[\text{NH}][\text{H}_2] - k_{f38}[\text{NH}_2][\text{OH}] + k_{b38}[\text{NH}][\text{H}_2\text{O}] - \\ & - k_{f39}[\text{NH}_2][\text{NO}] + k_{b39}[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (\text{A1.55})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NH}]}{dt} = & k_{f26}[\text{HCN}][\text{O}] + k_{f31}[\text{NCO}][\text{H}] + k_{f37}[\text{NH}_2][\text{H}] - k_{b37}[\text{NH}][\text{H}_2] + \\ & + k_{f38}[\text{NH}_2][\text{OH}] - k_{b38}[\text{NH}][\text{H}_2\text{O}] - k_{f40}[\text{NH}][\text{H}] + k_{b40}[\text{N}][\text{H}_2] - \\ & - k_{f41}[\text{NH}][\text{O}] - k_{f42}[\text{NH}][\text{OH}] + k_{b42}[\text{N}][\text{H}_2\text{O}] - k_{f43}[\text{NH}][\text{O}] - \\ & - k_{f44}[\text{NH}][\text{NO}] + k_{b44}[\text{N}_2\text{O}][\text{H}] - k_{f45}[\text{NH}][\text{NO}] + k_{b45}[\text{N}_2][\text{OH}] - \\ & - k_{f46}[\text{NH}][\text{O}_2] - k_{f62}[\text{SO}][\text{NH}] + k_{b62}[\text{HS}][\text{NO}] \end{aligned} \quad (\text{A1.56})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CN}]}{dt} = & -k_{f27}[\text{CN}][\text{H}_2] + k_{b27}[\text{HCN}][\text{H}] + k_{f28}[\text{HCN}][\text{OH}] - k_{b28}[\text{CN}][\text{H}_2\text{O}] - \\ & - k_{f29}[\text{CN}][\text{OH}] - k_{f30}[\text{CN}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (\text{A1.57})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCN}]}{dt} = & -k_{f25}[\text{HCN}][\text{O}] - k_{f26}[\text{HCN}][\text{O}] + k_{f27}[\text{CN}][\text{H}_2] - k_{b27}[\text{HCN}][\text{H}] - \\ & - k_{f28}[\text{HCN}][\text{OH}] + k_{b28}[\text{CN}][\text{H}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (\text{A1.58})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NCO}]}{dt} = & k_{f25}[\text{HCN}][\text{O}] + k_{f29}[\text{CN}][\text{OH}] + k_{f30}[\text{CN}][\text{O}_2] - k_{f32}[\text{NCO}][\text{NO}] - \\ & - k_{f33}[\text{NCO}][\text{O}] - k_{f34}[\text{NCO}][\text{NO}] + k_{b34}[\text{N}_2\text{O}][\text{CO}] \end{aligned} \quad (\text{A1.59})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{S}]}{dt} = & k_{f47}[\text{S}_2][\text{O}] - k_{b47}[\text{SO}][\text{S}] - k_{f48}[\text{S}][\text{O}_2] + k_{b48}[\text{SO}][\text{O}] - k_{f49}[\text{S}][\text{OH}] + \\ & + k_{b49}[\text{SO}][\text{H}] + k_{f56}[\text{HS}][\text{H}] - k_{b56}[\text{S}][\text{H}_2] + k_{f57}[\text{HS}][\text{O}] - k_{b57}[\text{S}][\text{OH}] + \\ & + k_{f63}[\text{N}][\text{SO}] - k_{b63}[\text{NO}][\text{S}] \end{aligned} \quad (\text{A1.60})$$

$$\frac{d[\text{S}_2]}{dt} = -k_{f47}[\text{S}_2][\text{O}] + k_{b47}[\text{SO}][\text{S}] \quad (\text{A1.61})$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{SO}]}{dt} = & k_{f47}[\text{S}_2][\text{O}] - k_{b47}[\text{SO}][\text{S}] + k_{f48}[\text{S}][\text{O}_2] - k_{b48}[\text{SO}][\text{O}] + k_{f49}[\text{S}][\text{OH}] - \\
& - k_{b49}[\text{SO}][\text{H}] - k_{f50}[\text{SO}][\text{O}][\text{M}_{50}] + k_{b50}[\text{SO}_2][\text{M}_{50}] - k_{f51}[\text{SO}][\text{OH}] + \\
& + k_{b51}[\text{SO}_2][\text{H}] - k_{f52}[\text{SO}][\text{O}_2] + k_{b52}[\text{SO}_2][\text{O}] + k_{f55}[\text{COS}][\text{O}] - \\
& - k_{b55}[\text{SO}][\text{CO}] + k_{f58}[\text{HS}][\text{O}] - k_{b58}[\text{SO}][\text{H}] - k_{f62}[\text{SO}][\text{NH}] + \\
& + k_{b62}[\text{HS}][\text{NO}] - k_{f63}[\text{N}][\text{SO}] + k_{b63}[\text{NO}][\text{S}]
\end{aligned} \tag{A1.62}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = & k_{f50}[\text{SO}][\text{O}][\text{M}_{50}] - k_{b50}[\text{SO}_2][\text{M}_{50}] + k_{f51}[\text{SO}][\text{OH}] - k_{b51}[\text{SO}_2][\text{H}] + \\
& + k_{f52}[\text{SO}][\text{O}_2] - k_{b52}[\text{SO}_2][\text{O}] - k_{f53}[\text{SO}_2][\text{O}][\text{M}_{53}] + \\
& + k_{b53}[\text{SO}_3][\text{M}_{53}] + k_{f54}[\text{SO}_3][\text{O}] - k_{b54}[\text{SO}_2][\text{O}_2]
\end{aligned} \tag{A1.63}$$

$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k_{f53}[\text{SO}_2][\text{O}][\text{M}_{53}] - k_{b53}[\text{SO}_3][\text{M}_{53}] - k_{f54}[\text{SO}_3][\text{O}] + k_{b54}[\text{SO}_2][\text{O}_2] \tag{A1.64}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HS}]}{dt} = & -k_{f56}[\text{HS}][\text{H}] + k_{b56}[\text{S}][\text{H}_2] - k_{f57}[\text{HS}][\text{O}] + k_{b57}[\text{S}][\text{OH}] - k_{f58}[\text{HS}][\text{O}] + \\
& + k_{b58}[\text{SO}][\text{H}] + k_{f59}[\text{H}_2\text{S}][\text{O}] - k_{b59}[\text{HS}][\text{OH}] + k_{f60}[\text{H}_2\text{S}][\text{H}] - \\
& - k_{b60}[\text{HS}][\text{H}_2] + k_{f61}[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}] - k_{b61}[\text{HS}][\text{H}_2\text{O}] + k_{f62}[\text{SO}][\text{NH}] - \\
& - k_{b62}[\text{HS}][\text{NO}]
\end{aligned} \tag{A1.65}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = & -k_{f59}[\text{H}_2\text{S}][\text{O}] + k_{b59}[\text{HS}][\text{OH}] - k_{f60}[\text{H}_2\text{S}][\text{H}] + k_{b60}[\text{HS}][\text{H}_2] - \\
& - k_{f61}[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}] + k_{b61}[\text{HS}][\text{H}_2\text{O}]
\end{aligned} \tag{A1.66}$$

$$\frac{d[\text{COS}]}{dt} = -k_{f55}[\text{COS}][\text{O}] + k_{b55}[\text{SO}][\text{CO}] \tag{A1.67}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = & -k_{f64}[\text{CH}_4][\text{M}_{64}] + k_{b64}[\text{CH}_3][\text{H}][\text{M}_{64}] - k_{f65}[\text{CH}_4][\text{H}] + \\
& + k_{b65}[\text{CH}_3][\text{H}_2] - k_{f66}[\text{CH}_4][\text{OH}] + k_{b66}[\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]
\end{aligned} \tag{A1.68}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = & -k_{f67}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{M}_{67}] + k_{b67}[\text{OH}]^2[\text{M}_{67}] - k_{f68}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] + \\
& + k_{b68}[\text{H}_2\text{O}][\text{HO}_2]
\end{aligned} \tag{A1.69}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HCO}]}{dt} = & -k_{f69}[\text{HCO}][\text{H}] + k_{b69}[\text{CO}][\text{H}_2] - k_{f70}[\text{HCO}][\text{M}_{70}] + \\
& + k_{b70}[\text{CO}][\text{H}][\text{M}_{70}] + k_{f71}[\text{CH}_2\text{O}][\text{OH}] - k_{b71}[\text{HCO}][\text{H}_2\text{O}] + \\
& + k_{f72}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}] - k_{b72}[\text{HCO}][\text{H}_2] + k_{f81}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{O}_2] - \\
& - k_{b81}[\text{CH}_2\text{O}][\text{HCO}] - k_{f83}[\text{HCO}][\text{O}_2] + k_{b83}[\text{CO}][\text{HO}_2]
\end{aligned} \tag{A1.70}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = & -k_{f71}[\text{CH}_2\text{O}][\text{OH}] + k_{b71}[\text{HCO}][\text{H}_2\text{O}] - k_{f72}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}] + \\
& + k_{b72}[\text{HCO}][\text{H}_2] + k_{f73}[\text{CH}_3][\text{O}] - k_{b73}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}] + \\
& + k_{f75}[\text{CH}_3\text{O}][\text{H}] - k_{b75}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}_2] + k_{f76}[\text{CH}_3\text{O}][\text{M}_{76}] - \\
& - k_{b76}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}][\text{M}_{76}] + k_{f81}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{O}_2] - k_{b81}[\text{CH}_2\text{O}][\text{HCO}]
\end{aligned} \tag{A1.71}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = & k_{f64}[\text{CH}_4][\text{M}_{64}] - k_{b64}[\text{CH}_3][\text{H}][\text{M}_{64}] + k_{f65}[\text{CH}_4][\text{H}] - \\
& - k_{b65}[\text{CH}_3][\text{H}_2] + k_{f66}[\text{CH}_4][\text{OH}] - k_{b66}[\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}] - \\
& - k_{f73}[\text{CH}_3][\text{O}] + k_{b73}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}] - k_{f74}[\text{CH}_3][\text{O}_2] + k_{b74}[\text{CH}_3\text{O}][\text{O}] + \\
& + k_{f82}[\text{CH}_2\text{HCO}] - k_{b82}[\text{CH}_3][\text{CO}]
\end{aligned} \tag{A1.72}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{CH}_3\text{O}]}{dt} = & k_{f74}[\text{CH}_3][\text{O}_2] - k_{b74}[\text{CH}_3\text{O}][\text{O}] - k_{f75}[\text{CH}_3\text{O}][\text{H}] + \\
& + k_{b75}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}_2] - k_{f76}[\text{CH}_3\text{O}][\text{M}_{76}] + k_{b76}[\text{CH}_2\text{O}][\text{H}][\text{M}_{76}]
\end{aligned} \tag{A1.73}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = & -k_{f77}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{OH}] + k_{b77}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{H}_2\text{O}] - k_{f78}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}] + \\
& + k_{b78}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{H}_2] - k_{f79}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}] + k_{b79}[\text{CH}_2\text{HCO}][\text{H}]
\end{aligned} \tag{A1.74}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{C}_2\text{H}_3]}{dt} = & k_{f77}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{OH}] - k_{b77}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{H}_2\text{O}] + k_{f78}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}] - \\
& - k_{b78}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{H}_2] - k_{f80}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{O}_2] + k_{b80}[\text{CH}_2\text{HCO}][\text{O}] - \\
& - k_{f81}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{O}_2] + k_{b81}[\text{CH}_2\text{O}][\text{HCO}]
\end{aligned} \tag{A1.75}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{CH}_2\text{HCO}]}{dt} = & k_{f79}[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}] - k_{b79}[\text{CH}_2\text{HCO}][\text{H}] + k_{f80}[\text{C}_2\text{H}_3][\text{O}_2] - \\
& - k_{b80}[\text{CH}_2\text{HCO}][\text{O}] - k_{f82}[\text{CH}_2\text{HCO}] + k_{b82}[\text{CH}_3][\text{CO}]
\end{aligned} \tag{A1.76}$$

Anexo 2

Revisión bibliográfica sobre los valores de k_f de las reacciones del mecanismo cinético-químico

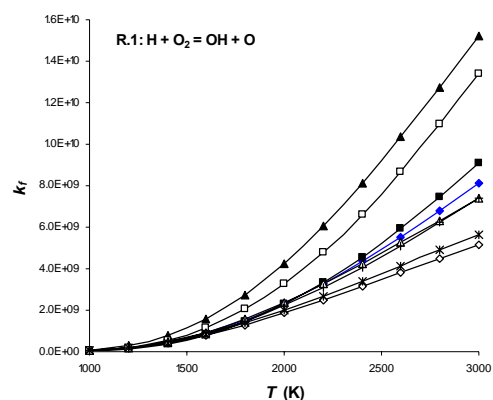
Contenido

A2.1. Correlaciones para el cálculo de k_f	215
A2.2. Referencias bibliográficas	236

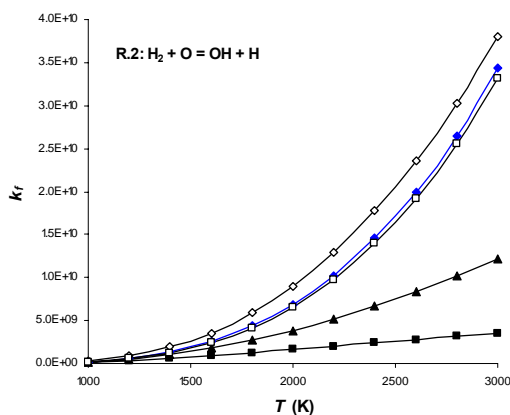
A2.1. Correlaciones para el cálculo de k_f

A continuación se muestran las correlaciones para el cálculo de las constantes de velocidad en sentido directo (k_f) de las reacciones del mecanismo cinético-químico considerado en esta tesis doctoral (tabla 4.6 del capítulo 4) propuestas o utilizadas por diversos autores. Las líneas y símbolos azules de cada figura representan la correlación seleccionada en este trabajo. Cuando se requieren dos ejes de ordenadas para representar todas las correlaciones de una misma reacción (órdenes de magnitud muy diferentes) se señalan en rojo las correspondientes al eje de ordenadas mostrado a la derecha de la figura. Los valores de las constantes A , m y E_a responden a una ecuación de tipo Arrhenius como la mostrada en la ecuación (2.11) del capítulo 2.

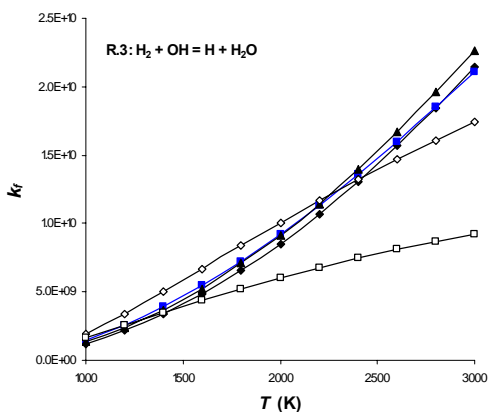
R.1: $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	9,76 E+10	0	7470
■	[2]	1,42 E+11	0	8253
▲	[2]	6,08 E+12	-0.389	8627
◇	[2] [3] [4] [5]	1,20 E+14	-0.91	8311
□	[2] [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12]	2,20 E+11	0	8455
△	[13]	3,52 E+13	-0.7	8588
×	[4] [14]	1,59 E+14	-0.927	8492
+	[15]	8,30 E+10	0	7243



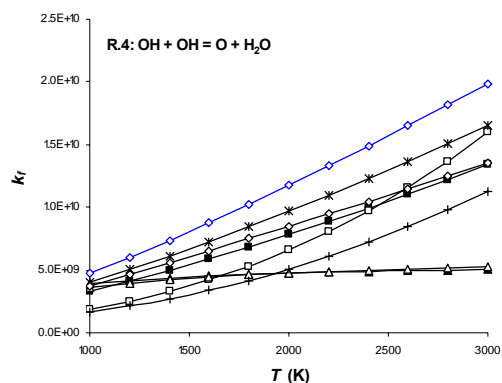
R.2: $\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1] [13] [15] [16] [17] [18] [19] [20]	5,12 E+01	2.67	3160
■	[6] [7]	1,74 E+10	0	4749
▲	[2] [9] [10] [12]	1,80 E+07	1	4435
◇	[2] [4] [5] [21]	1,50 E+04	2	3800
□	[4] [14]	3,87 E+01	2.7	3151



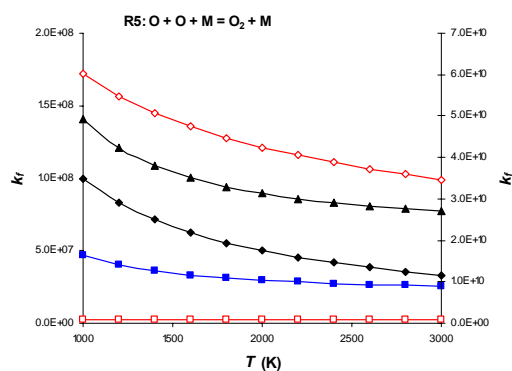
R.3: $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1] [2] [4]	1,02 E+05	1.6	1660
■	[9] [10] [13] [16] [17]	1,17 E+06	1.3	1828
▲	[4] [14] [15] [18] [19] [20]	2,20 E+05	1.51	1732
◇	[12]	5,20 E+10	0	3283
□	[6] [7]	2,19 E+10	0	2590



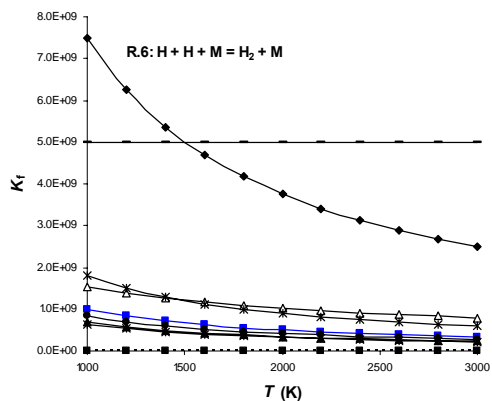
R.4: $\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2/\text{s}$)	m	E_a (K)
■	[2][21]	1,51 E+05	1.414	-218
▲	[6][7]	5,75 E+09	0	393
◆	[9][10][16][22]	6,00 E+05	1.3	0
□	[18][19][20]	4,30 E+00	2.7	-1253
△	[12]	6,30 E+09	0	552
×	[4][14]	2,10 E+05	1.4	-192
+	[15]	3,57 E+01	2.4	-1060
◇	[1]	1,50 E+06	1.14	50



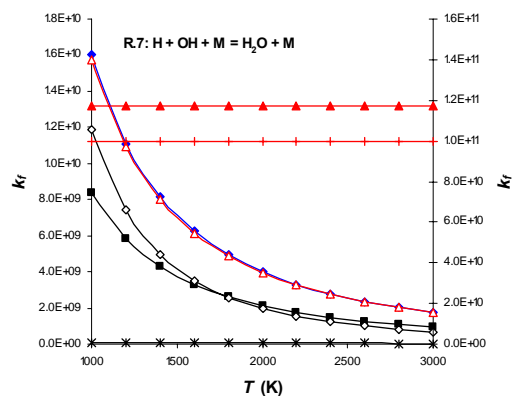
R.5: $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2/\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[2][4][14][15][23]	1,00 E+11	-1	0
■	[16][18][19][20][22]	1,89 E+07	0	-900
▲	[12]	5,70 E+07	0	-903
◇	[7]	1,90 E+12	-0.5	0
□	[6]	9,38 E+08	0	0



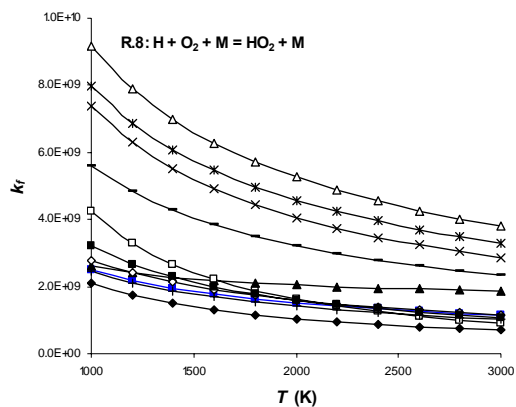
R.6: $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2/\text{s}$)	m	E_a (K)
■	[15][16][19][20][22]	1,00 E+12	-1	0
◆	[7]	7,60 E+12	-1	0
▲	[18]	6,90 E+11	-1	0
◇	[12]	8,30 E+11	-1	0
□	[2][4][14]	6,40 E+11	-1	0
△	[2][4]	9,70 E+10	-0.6	0
×	[9]	1,80 E+12	-1	0
+	[1][2]	6,53 E+11	-1	0
■	[2]	2,08 E+01	0.268	-4770
—	[6]	5,00 E+09	0	0



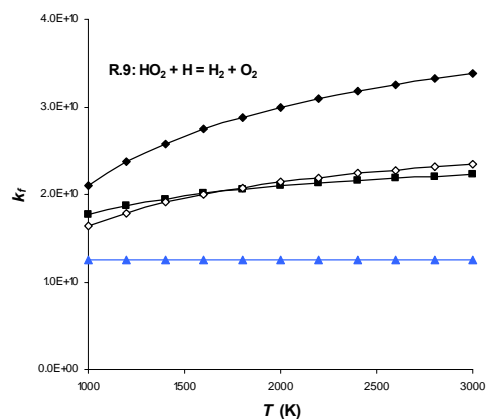
R.7: $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2/\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[16][20][22]	1,60 E+16	-2	0
■	[1][4][12][14][18][19]	8,40 E+15	-2	0
▲	[5]	1,17 E+11	0	0
◇	[10]	7,50 E+17	-2.6	0
△	[4]	1,40 E+17	-2	0
×	[1][2][9][15]	2,21 E+16	-2	0
+	[6]	1,00 E+11	0	0



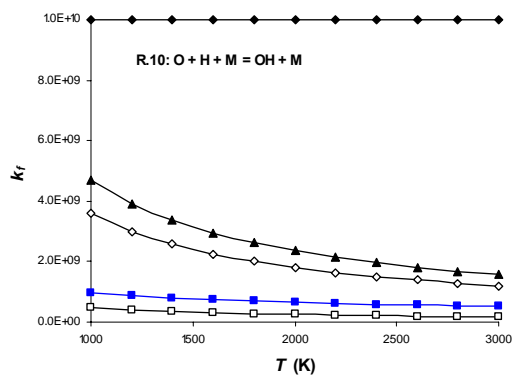
R.8: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2/\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[10][18][19][20]	$2,10 \text{ E}+12$	-1	0
■	[16][22]	$3,61 \text{ E}+11$	-0.72	0
▲	[7][12]	$1,59 \text{ E}+09$	0	-503
◇	[2][4][14]	$7,00 \text{ E}+11$	-0.8	0
□	[13]	$6,76 \text{ E}+13$	-1.4	0
△	[9][11]	$2,30 \text{ E}+12$	-0.8	0
×	[2][3]	$2,00 \text{ E}+12$	-0.8	0
+	[1]	$6,17 \text{ E}+11$	-0.8	0
—	[1]	$1,41 \text{ E}+12$	-0.8	0
■	[2]	$3,20 \text{ E}+12$	-1	0
x	[15]	$2,80 \text{ E}+12$	-0.86	0



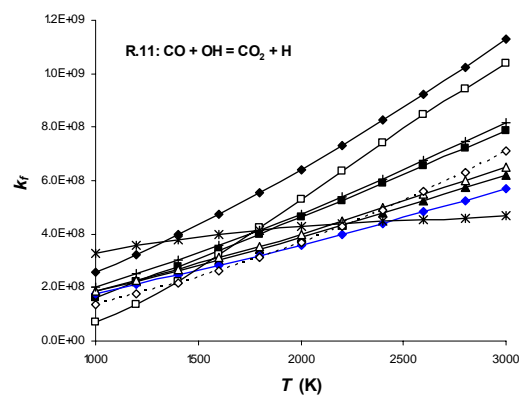
R.9: $\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2/\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][13][18][19][20]	$4,28 \text{ E}+10$	0	710
■	[2][3][4][9][10][12][14]	$2,50 \text{ E}+10$	0	352
▲	[16][22]	$1,25 \text{ E}+10$	0	0
◇	[15]	$2,80 \text{ E}+10$	0	537



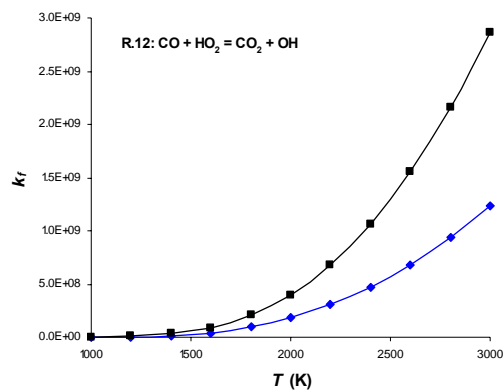
R.10: $\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2/\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[6]	$1,00 \text{ E}+10$	0	0
■	[12][16][17][19][20]	$6,20 \text{ E}+10$	-0.6	0
▲	[18]	$4,70 \text{ E}+12$	-1	0
◇	[7]	$3,60 \text{ E}+12$	-1	0
□	[15]	$5,00 \text{ E}+11$	-1	0



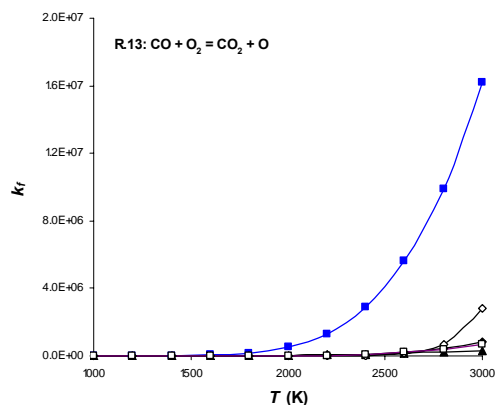
R.11: $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2/\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$6,33 \text{ E}+03$	1.5	-250
■	[2][21]	$1,75 \text{ E}+05$	1.075	586
▲	[18]	$1,68 \text{ E}+04$	1.3	-330
◇	[2][7][9][10][16][17][18][20][22]	$1,51 \text{ E}+04$	1.3	-385
□	[12]	$4,00 \text{ E}+09$	0	4040
△	[4][14]	$1,17 \text{ E}+03$	1.35	-361
×	[6]	$5,60 \text{ E}+08$	0	543
+	[13]	$4,40 \text{ E}+03$	1.5	-373
◇	[19]	$1,40 \text{ E}+02$	1.9	-677



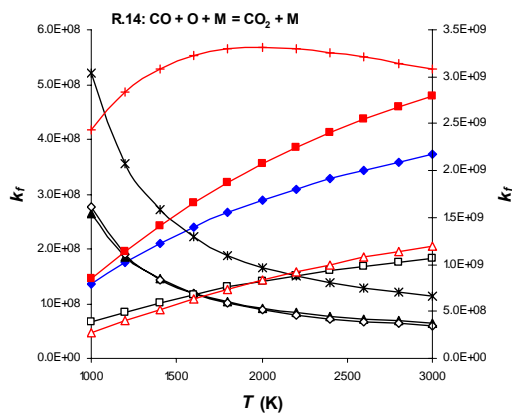
R.12: $\text{CO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[10][16][17][19][20][22][24]	$5,80 \text{ E}+10$	0	11548
■	[2][4][14]	$1,50 \text{ E}+11$	0	11872



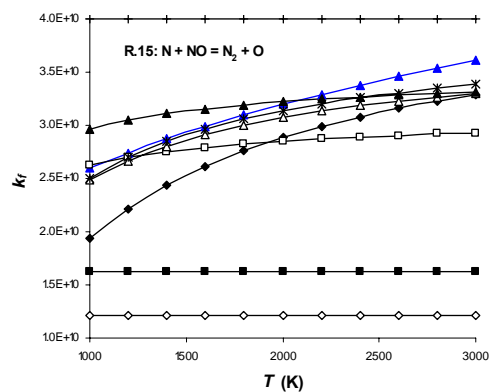
R.13: $\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[2][4][14][19][20]	$2,50 \text{ E}+09$	0	24056
■	[10][16][17][22]	$1,60 \text{ E}+10$	0	20645
▲	[12]	$1,20 \text{ E}+08$	0	17677
◇	[2]	$1,34 \text{ E}+14$	0.16	56866
□	[6]	$3,00 \text{ E}+09$	0	25000



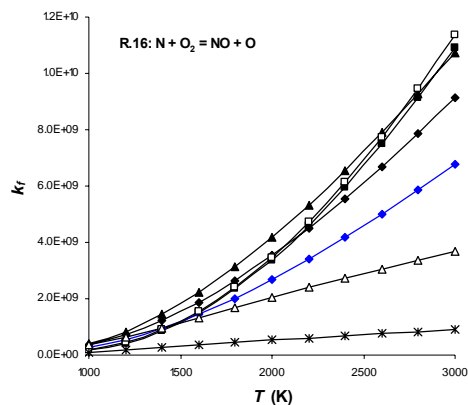
R.14: $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[16][19][20][22]	$6,20 \text{ E}+08$	0	1515
■	[7]	$5,10 \text{ E}+09$	0	1799
▲	[10]	$3,20 \text{ E}+07$	0	-2111
◇	[12]	$2,80 \text{ E}+07$	0	-2293
□	[4][14]	$3,01 \text{ E}+08$	0	1516
△	[2]	$2,50 \text{ E}+09$	0	2199
×	[2]	$5,30 \text{ E}+07$	0	-2285
+	[6]	$1,80 \text{ E}+13$	-1	2000



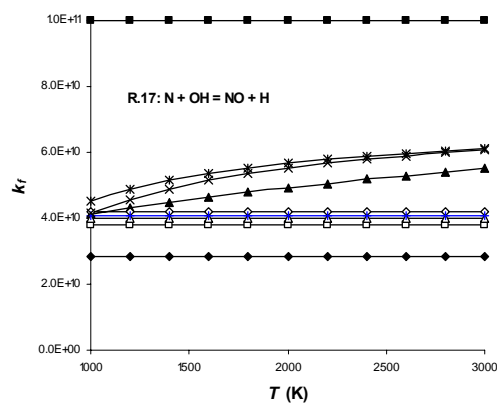
R.15: $\text{N} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$4,28 \text{ E}+10$	0	790
■	[7][24][25]	$1,60 \text{ E}+10$	0	0
▲	[16][18][19][20][22][26]	$3,30 \text{ E}+09$	0.3	0
◇	[27]	$1,21 \text{ E}+10$	0	0
□	[28][29][30]	$3,10 \text{ E}+10$	0	168
△	[4]	$3,80 \text{ E}+10$	0	425
×	[2][21]	$3,93 \text{ E}+10$	0	450
+	[31]	$4,00 \text{ E}+10$	0	0
▲	[15][35]	$3,50 \text{ E}+10$	0	166



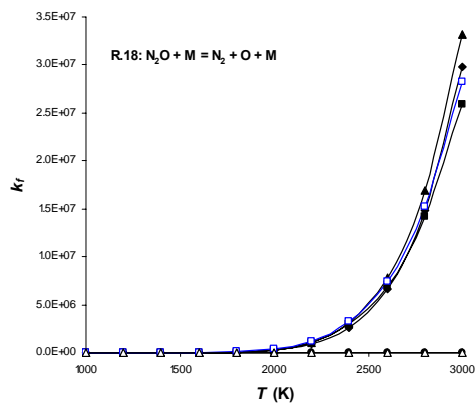
R.16: $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[1][23]	9,04 E+06	1	3270
■	[2]	3,80 E+07	0.9085	4837
▲	[2][21]	2,36 E+07	0.909	3463
◆	[6][7][12][16][17][18][19][20] [24][25][26][28][29][30][32]	6,43 E+06	1	3145
□	[4][33]	1,80 E+07	1	4680
△	[27][31]	1,20 E+10	0	3586
×	[15][34][35]	2,65 E+09	0	3232



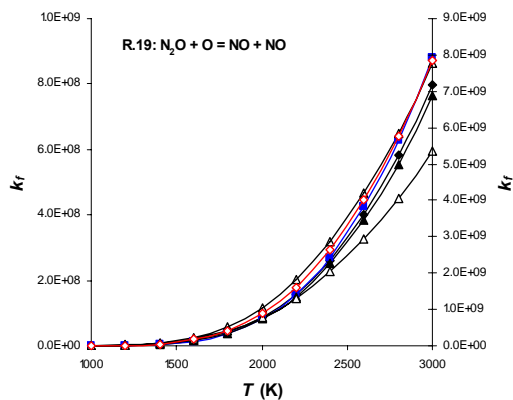
R.17: $N + OH \rightleftharpoons NO + H$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[1]	2,83 E+10	0	0
■	[24]	1,00 E+11	0	0
▲	[2]	5,03 E+09	0.297	-50
◇	[7][27][28][29][30]	4,20 E+10	0	0
□	[16][17][18][19][20][26]	3,80 E+10	0	0
△	[6][12]	4,00 E+10	0	0
×	[4][33]	7,10 E+10	0	450
+	[25][32]	4,10 E+10	0	0
x	[15][34][35]	7,33 E+10	0	566



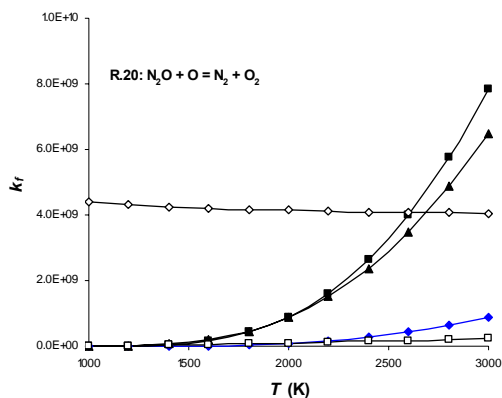
R.18: $N_2O + M \rightleftharpoons N_2 + O + M$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[2]	5,00 E+11	0	29190
■	[2]	6,92 E+20	-2.5	32700
▲	[18][19][20]	4,00 E+11	0	28191
◇	[23]	1,26 E+09	0	31467
■	[16][17][22]	1,62 E+11	0	25980
△	[33]	2,82 E+13	-1.629	31287



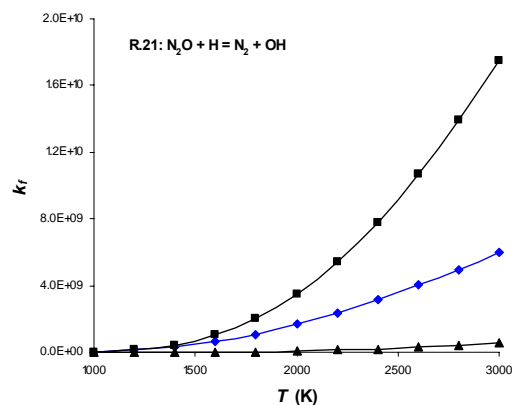
R.19: $N_2O + O \rightleftharpoons NO + NO$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[2][23][33]	6,92 E+10	0	14100
■	[16][22]	1,00 E+11	0	14199
▲	[20]	6,60 E+10	0	13382
◇	[36]	6,21 E+11	0	13110
□	[27]	4,82 E+10	0	12060
△	[15][19][35]	2,90 E+10	0	11657



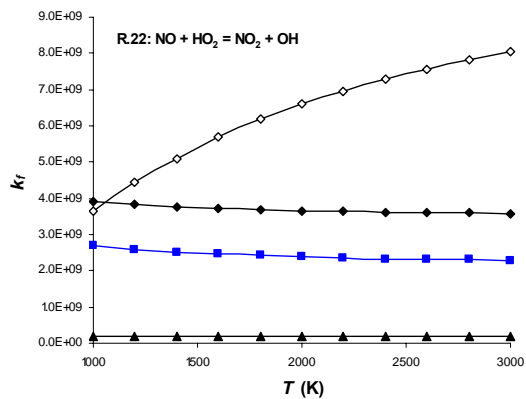
R.20: $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[2][7][16][20][22][23][33]	1,00 E+11	0	14199
■	[36]	6,21 E+11	0	13110
▲	[27]	3,61 E+11	0	12060
◇	[19]	3,90 E+09	0	-120
□	[15]	1,40 E+09	0	5432



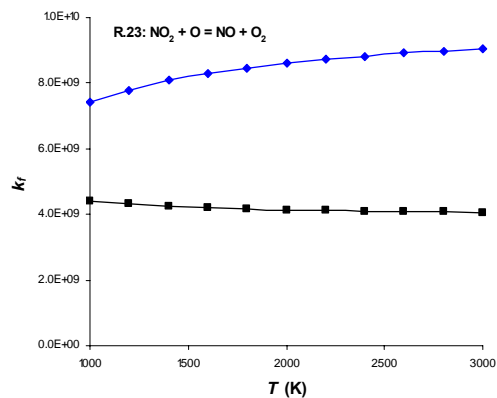
R.21: $\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[2][16][17][22][26][33]	7,59 E+10	0	7600
■	[15][18][19][20]	4,40 E+11	0	9675
▲	[27]	3,01 E+10	0	12060



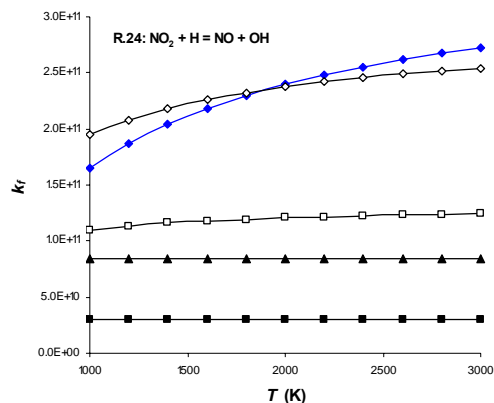
R.22: $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[2]	3,43 E+09	0	-131
■	[2][16][19][20][22][33]	2,11 E+09	0	-240
▲	[7]	1,81 E+08	0	0
◇	[12]	1,20 E+10	0	1196



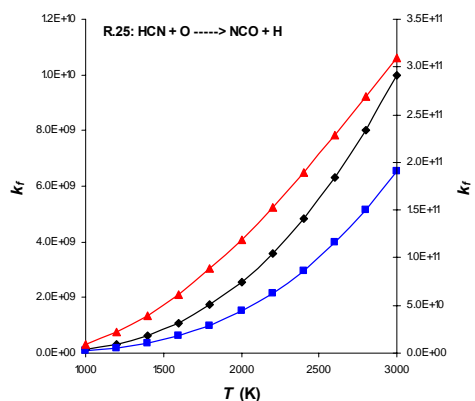
R.23: $\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[2][7][12][16][22][33]	1,00 E+10	0	300
■	[15][19][20][23]	3,90 E+09	0	-120



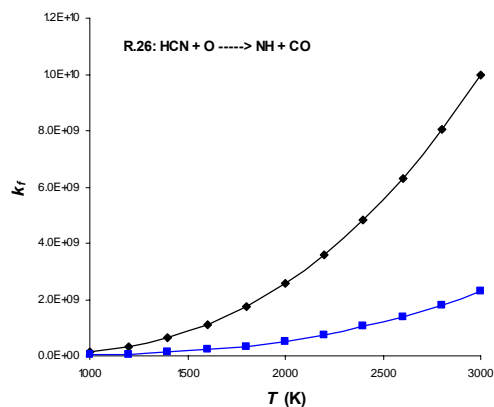
R.24: $\text{NO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[2][16][17][33]	3,47 E+11	0	740
■	[6]	3,00 E+10	0	0
▲	[19][20]	8,40 E+10	0	0
◇	[12]	2,90 E+11	0	399
□	[15]	1,32 E+11	0	181



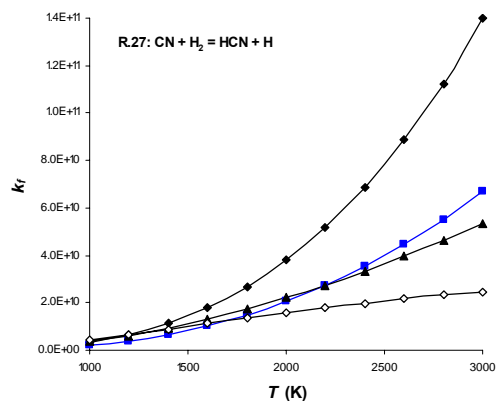
R.25: $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[1]	1,39 E+03	2.1	3075
■	[16][18][19][20][22][26][37]	1,38 E+01	2.64	2508
▲	[12]	5,20 E+09	0.68	4070



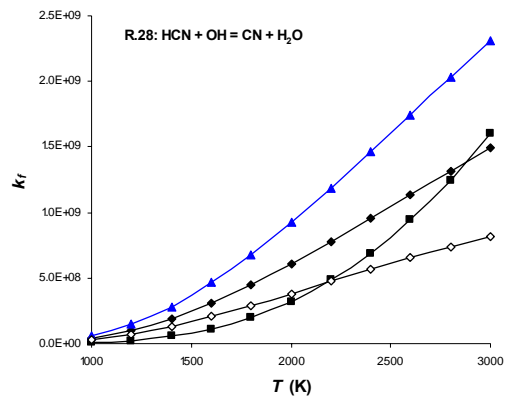
R.26: $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[1]	1,39 E+03	2.1	3075
■	[12][16][18][19][20][22][26]	3,45 E+00	2.64	2508



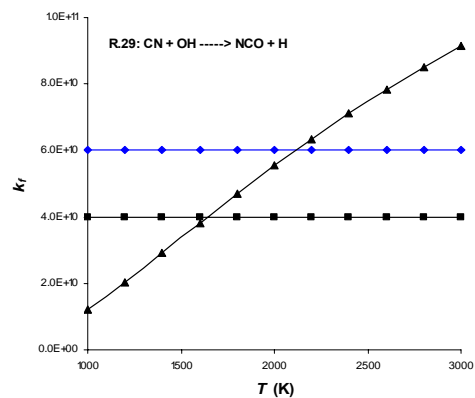
R.27: $\text{CN} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[1]	19,27 E+00	2.87	820
■	[16][20][22]	2,95 E+02	2.45	1124
▲	[18][19]	3,60 E+05	1.6	1508
◇	[12]	6,00 E+10	0	2663



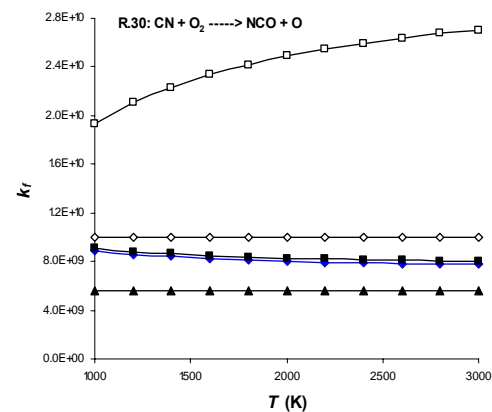
R.28: $\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$9,03 \text{ E}+09$	0	5400
■	[20]	$3,90 \text{ E}+03$	1.83	5176
▲	[16][17]	$1,45 \text{ E}+10$	0	5509
◇	[26]	$1,51 \text{ E}+12$	-0.68	6221



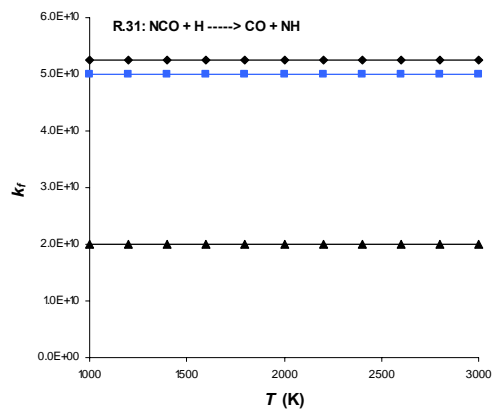
R.29: $\text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][16][17][18][19][26]	$6,02 \text{ E}+10$	0	0
■	[20]	$4,00 \text{ E}+10$	0	0
▲	[12]	$2,50 \text{ E}+11$	0	3015



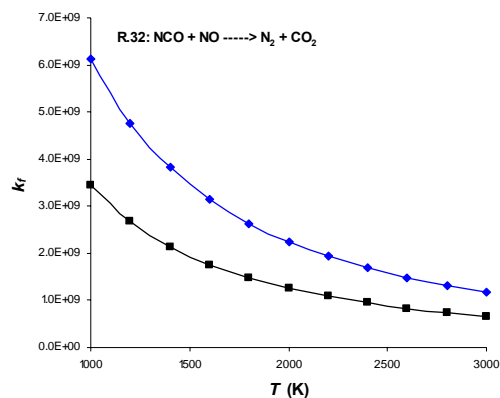
R.30: $\text{CN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NCO} + \text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$7,23 \text{ E}+09$	0	-210
■	[18][19][20]	$7,50 \text{ E}+09$	0	-195
▲	[16][17]	$5,60 \text{ E}+09$	0	0
◇	[26]	$1,00 \text{ E}+10$	0	0
□	[12]	$3,20 \text{ E}+10$	0	503



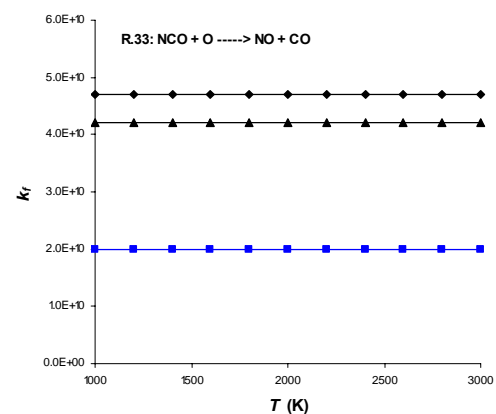
R.31: $\text{NCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$5,24 \text{ E}+10$	0	0
■	[16][18][19][20][22][26]	$5,00 \text{ E}+10$	0	0
▲	[12]	$2,00 \text{ E}+10$	0	0



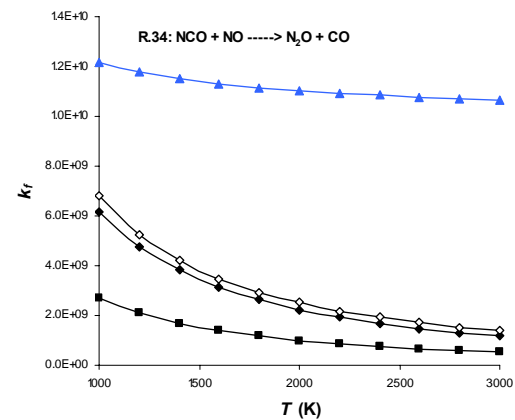
R.32: NCO + NO -----> N ₂ + CO ₂				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[1]	1,39 E+15	-1.73	380
■	[18][19][20]	7,80 E+14	-1.73	383



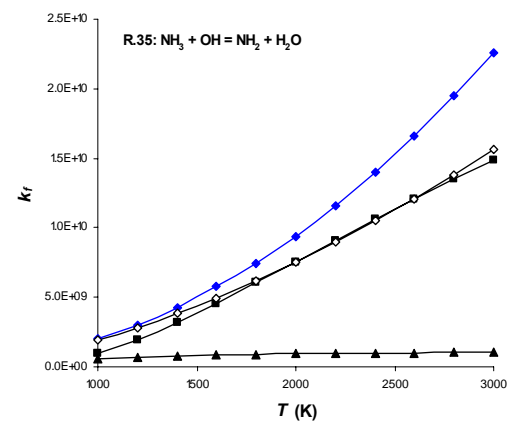
R.33: NCO + O -----> NO + CO				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[19][20]	4,70 E+10	0	0
■	[12][16][22]	2,00 E+10	0	0
▲	[1]	4,22 E+10	0	0



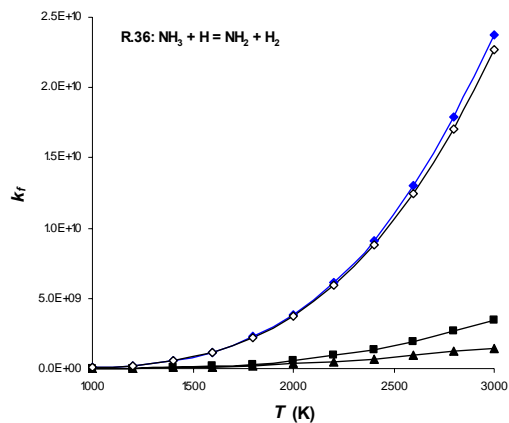
R.34: NCO + NO -----> N ₂ O + CO				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[1]	1,39 E+15	-1.73	380
■	[18][19][20]	6,20 E+14	-1.73	383
▲	[16][17][37]	1,00 E+10	0	-196
◇	[26]	3,02 E+14	-1.53	131



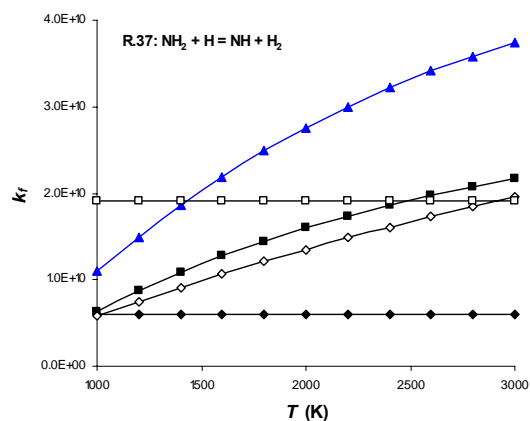
R.35: NH ₃ + OH ⇌ NH ₂ + H ₂ O				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[16][17][18][19][20][37]	2,04 E+03	2.04	285
■	[2][33]	5,75 E+10	0	4055
▲	[2]	1,38 E+09	0	805
◇	[15]	5,00 E+04	1.6	480



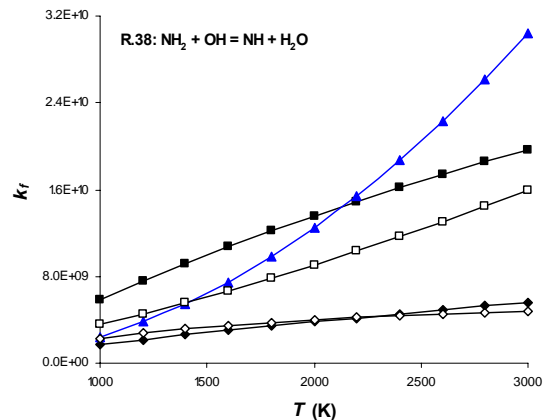
R.36: $\text{NH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[16][18][19][20][22]	$6,36 \text{ E}+02$	2.39	5111
■	[2][33]	$1,26 \text{ E}+11$	0	10820
▲	[2]	$2,75 \text{ E}+10$	0	8757
◇	[15]	$5,40 \text{ E}+02$	2.4	4982



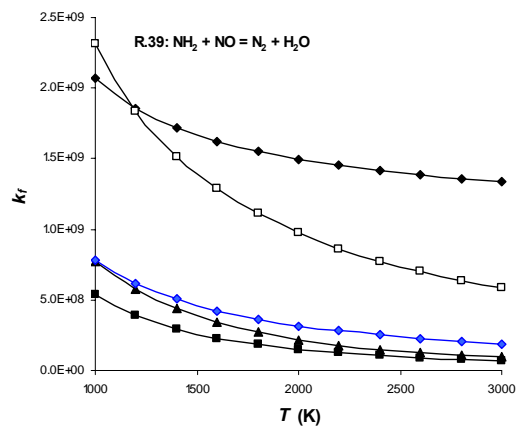
R.37: $\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$6,02 \text{ E}+09$	0	0
■	[15][18][19][20]	$4,00 \text{ E}+10$	0	1834
▲	[16][17]	$6,92 \text{ E}+10$	0	1838
◇	[2][33]	$5,00 \text{ E}+08$	0.5	1007
□	[2]	$1,91 \text{ E}+10$	0	0



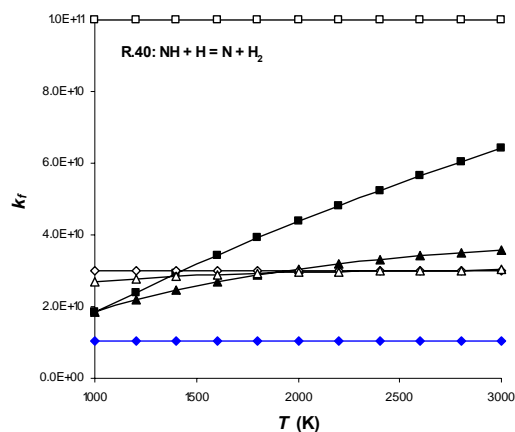
R.38: $\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[2]	$3,00 \text{ E}+07$	0.68	654
■	[2]	$5,01 \text{ E}+08$	0.5	1000
▲	[16][17][18][19][20][37]	$4,00 \text{ E}+03$	2	503
◇	[33]	$7,00 \text{ E}+09$	0	1108
□	[15]	$9,00 \text{ E}+04$	1.5	-231



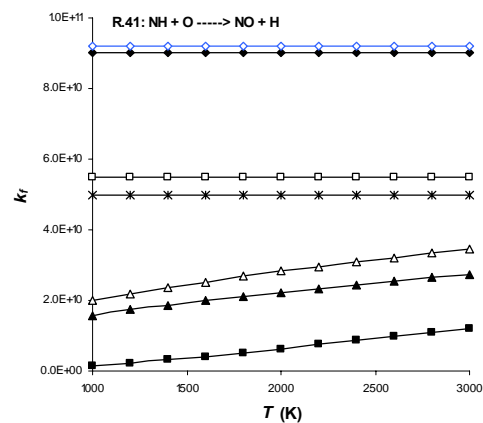
R.39: $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$1,08 \text{ E}+09$	0	-650
■	[2]	$1,92 \text{ E}+14$	-1.85	0
▲	[2][33]	$6,31 \text{ E}+16$	-2.5	950
◇	[16][17]	$6,20 \text{ E}+12$	-1.3	0
□	[18][19][20]	$1,30 \text{ E}+13$	-1.25	0



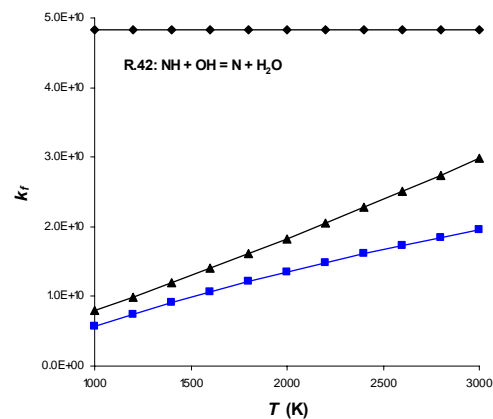
R.40: $\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$1,02 \text{ E}+10$	0	0
■	[2]	$1,00 \text{ E}+09$	0,56	956
▲	[2]	$5,01 \text{ E}+10$	0	1000
◇	[12][18][19][20][26]	$3,00 \text{ E}+10$	0	0
□	[16][22]	$1,00 \text{ E}+11$	0	0
△	[15]	$3,20 \text{ E}+10$	0	166



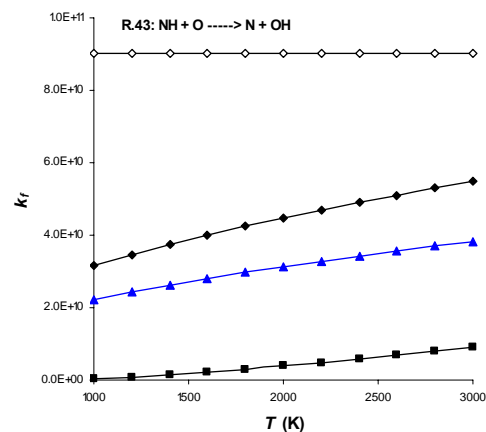
R.41: $\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$9,03 \text{ E}+10$	0	0
■	[2]	$5,00 \text{ E}+08$	0,5	2516
▲	[33]	$5,00 \text{ E}+08$	0,5	0
◇	[18][19][20]	$9,20 \text{ E}+10$	0	0
□	[26]	$5,50 \text{ E}+10$	0	0
△	[2]	$6,31 \text{ E}+08$	0,5	0
×	[15]	$5,00 \text{ E}+10$	0	0



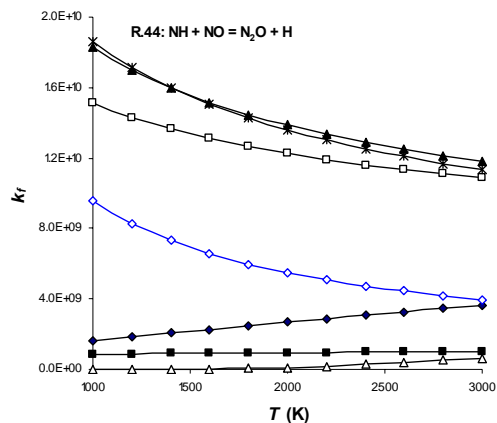
R.42: $\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$4,82 \text{ E}+10$	0	0
■	[2][12][16][17][18][19][20]	$5,00 \text{ E}+08$	0,5	1007
▲	[15]	$2,00 \text{ E}+06$	1,2	0



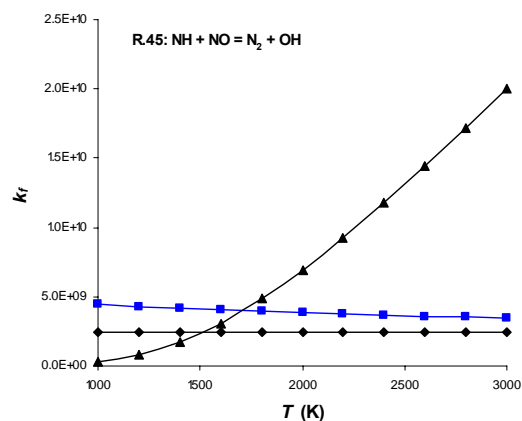
R.43: $\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[2]	$1,00 \text{ E}+09$	0,5	0
■	[2]	$6,31 \text{ E}+08$	0,5	4000
▲	[26]	$7,00 \text{ E}+08$	0,5	0
◇	[1]	$9,03 \text{ E}+10$	0	0



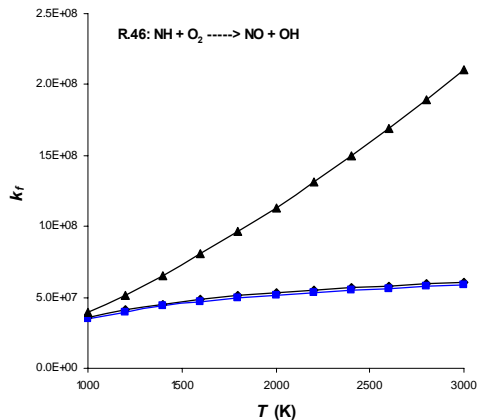
R.44: $\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[2]	9,00 E+06	0.75	0
■	[2]	1,07 E+09	0	230
▲	[18][19][20]	2,90 E+11	-0.4	0
◇	[16][17][22]	2,40 E+12	-0.8	0
□	[26]	1,20 E+11	-0.3	0
△	[33]	2,24 E+10	0	10600
×	[15]	4,16 E+11	-0.45	0



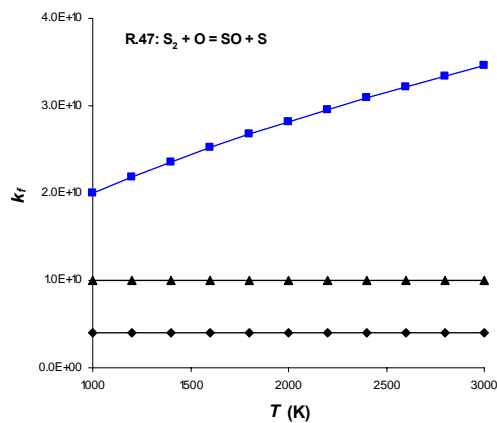
R.45: $\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[2]	2,40 E+09	0	0
■	[16][18][19][20]	2,20 E+10	-0.23	0
▲	[1]	1,69 E+11	0	6400



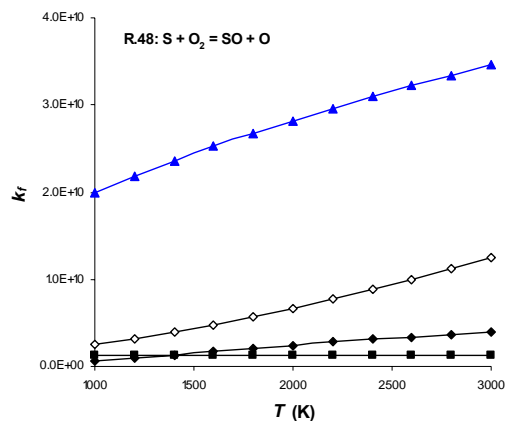
R.46: $\text{NH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	7,83 E+07	0	770
■	[16][22]	7,60 E+07	0	771
▲	[15][18][19][20]	1,30 E+03	1.5	50



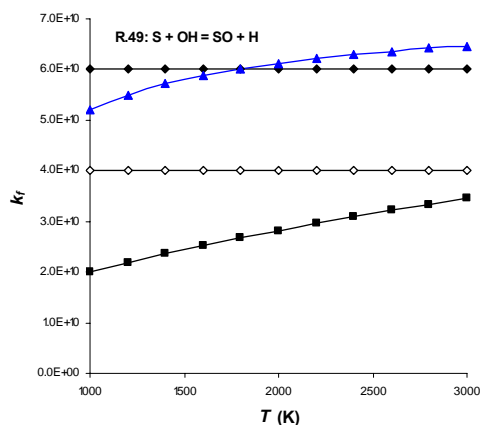
R.47: $\text{S}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{S}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[8]	3,97 E+09	0	0
■	[3][38]	6,31 E+08	0.5	0
▲	[39]	1,00 E+10	0	0



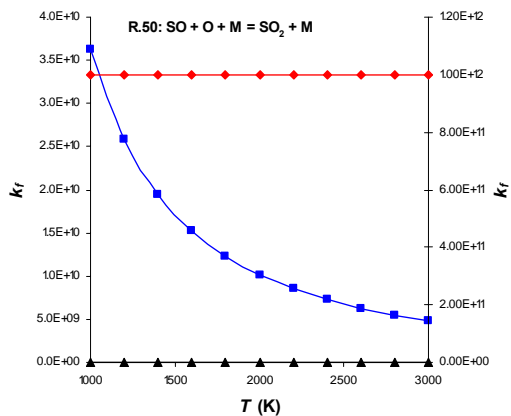
R.48: $S + O_2 \rightleftharpoons SO + O$					
Símbolo	Referencia	A ($m^3/kmol/s$)	m	E_a (K)	
◆	[17]	1,00 E+10	0	2814	
■	[8]	1,20 E+09	0	0	
▲	[3][38]	6,31 E+08	0.5	0	
◇	[39]	5,20 E+03	1.81	-604	



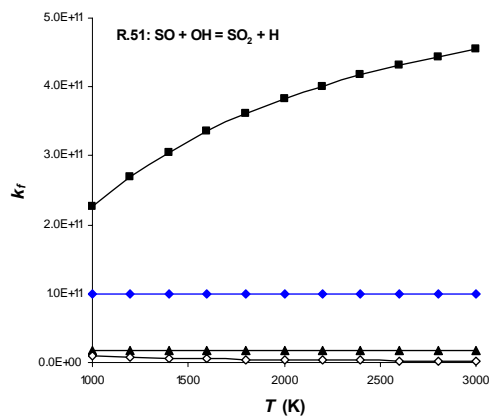
R.49: $S + OH \rightleftharpoons SO + H$					
Símbolo	Referencia	A ($m^3/kmol/s$)	m	E_a (K)	
◆	[8]	6,02 E+10	0	0	
■	[38]	6,31 E+08	0.5	0	
▲	[3]	7,20 E+10	0	323	
◇	[39]	4,00 E+10	0	0	



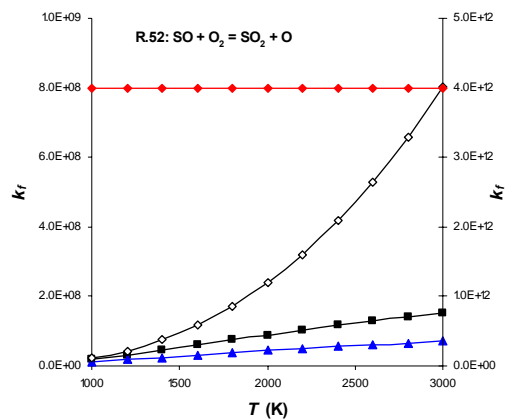
R.50: $SO + O + M \rightleftharpoons SO_2 + M$					
Símbolo	Referencia	A ($m^3/kmol/s$)	m	E_a (K)	
◆	[17]	1,00 E+12	0	0	
■	[3][38]	1,20 E+16	-1.84	0	
▲	[39]	3,20 E+07	0	0	



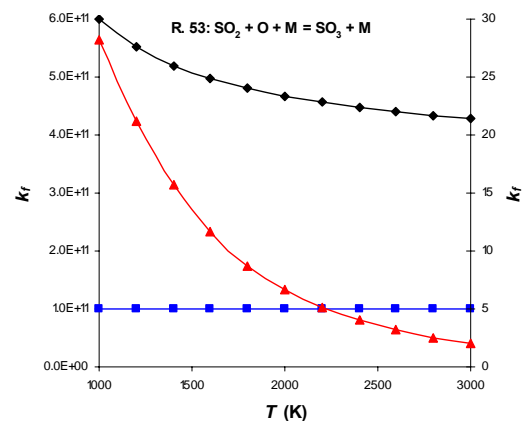
R.51: $SO + OH \rightleftharpoons SO_2 + H$					
Símbolo	Referencia	A ($m^3/kmol/s$)	m	E_a (K)	
◆	[17]	1,00 E+11	0	0	
■	[38]	6,46 E+11	0	1050	
▲	[3]	1,80 E+10	0	0	
◇	[39]	1,08 E+14	-1.35	0	



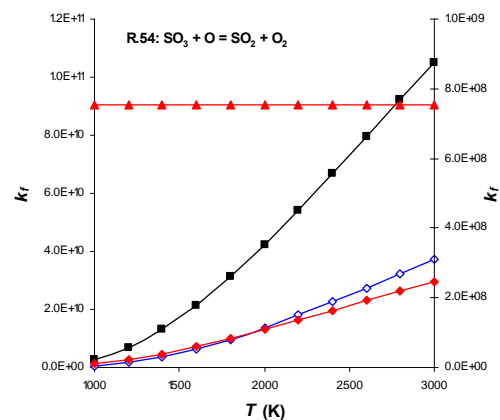
R.52: $\text{SO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[17]	$4,00 \text{ E}+12$	0	0
■	[8]	$4,52 \text{ E}+08$	0	3250
▲	[3][38]	$1,81 \text{ E}+08$	0	2820
◇	[39]	$7,60 \text{ E}+00$	2.37	1500



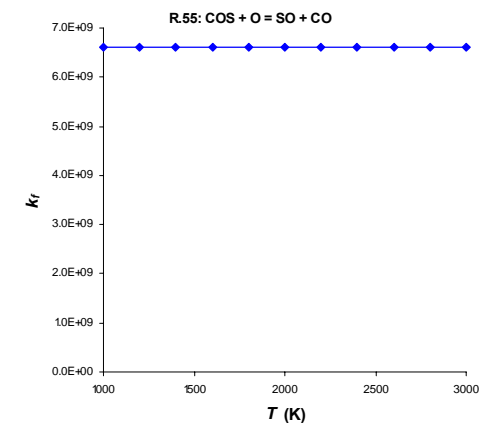
R.53: $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}^2\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[7]	$3,63 \text{ E}+11$	0	-503
■	[17]	$1,00 \text{ E}+11$	0	0
▲	[38]	$4,00 \text{ E}+14$	-4	2650



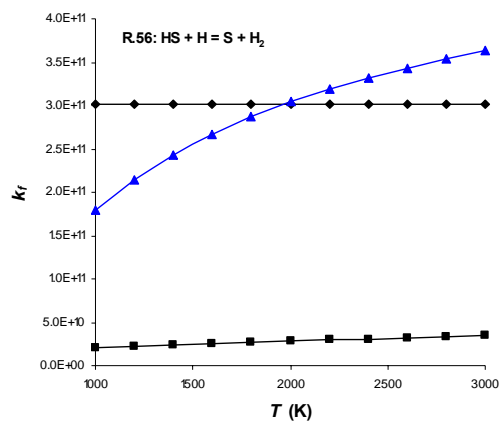
R.54: $\text{SO}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[7]	$1,20 \text{ E}+09$	0	4774
■	[17]	$6,40 \text{ E}+11$	0	5427
▲	[8]	$7,53 \text{ E}+08$	0	0
◇	[38]	$2,80 \text{ E}+11$	0	6040



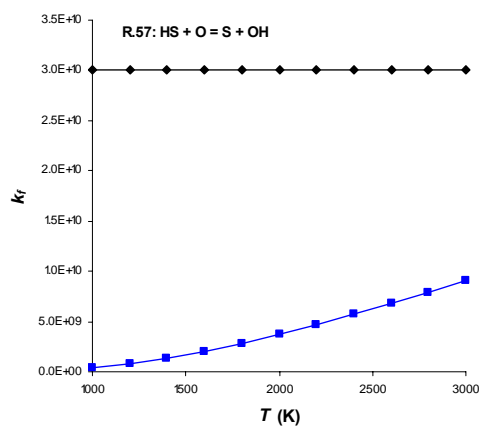
R.55: $\text{COS} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{CO}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[17]	$6,60 \text{ E}+09$	0	0



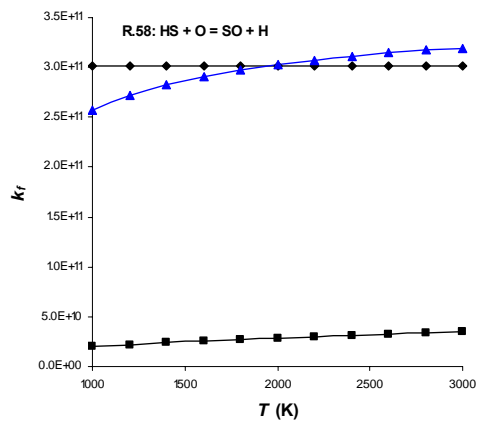
R.56: $\text{HS} + \text{H} \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[8]	$3,01 \text{ E}+11$	0	0
■	[38]	$6,31 \text{ E}+08$	0.5	0
▲	[3]	$5,16 \text{ E}+11$	0	1057



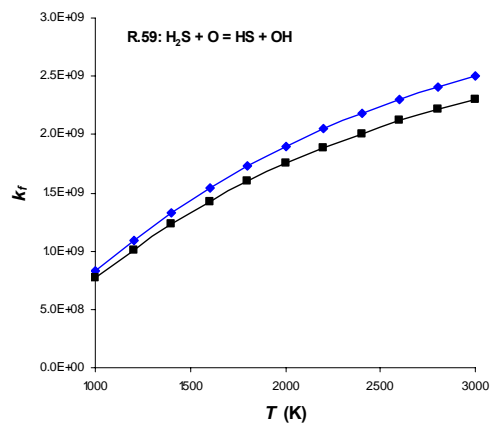
R.57: $\text{HS} + \text{O} \rightleftharpoons \text{S} + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[8]	$3,01 \text{ E}+10$	0	0
■	[3][38]	$6,31 \text{ E}+08$	0.5	4030



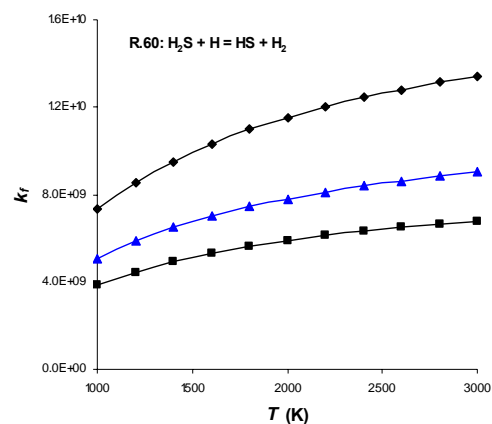
R.58: $\text{HS} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[8][17]	$3,00 \text{ E}+11$	0	0
■	[38]	$6,31 \text{ E}+08$	0.5	0
▲	[3]	$3,56 \text{ E}+11$	0	323



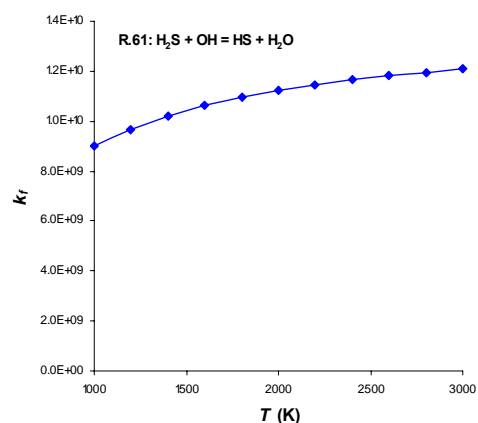
R.59: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HS} + \text{OH}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[3][8][38]	$4,34 \text{ E}+09$	0	1660
■	[17]	$4,00 \text{ E}+09$	0	1653



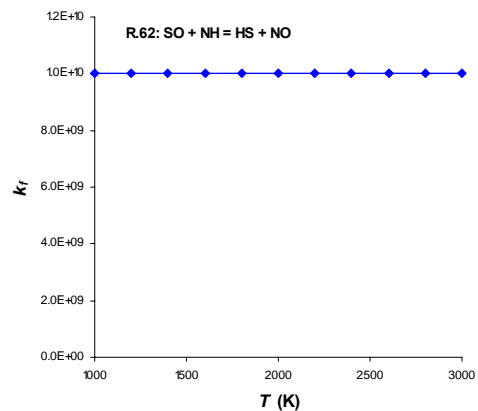
R.60: $\text{H}_2\text{S} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HS} + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[8]	$1,81 \text{ E}+10$	0	900
■	[38]	$9,03 \text{ E}+09$	0	855
▲	[3]	$1,20 \text{ E}+10$	0	859



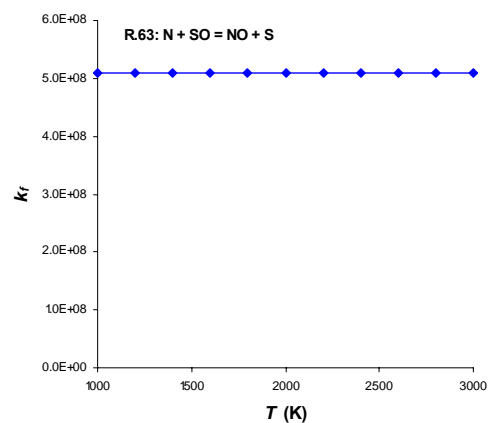
R.61: $\text{H}_2\text{S} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HS} + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[3][8][17][38]	$1,40 \text{ E}+10$	0	452



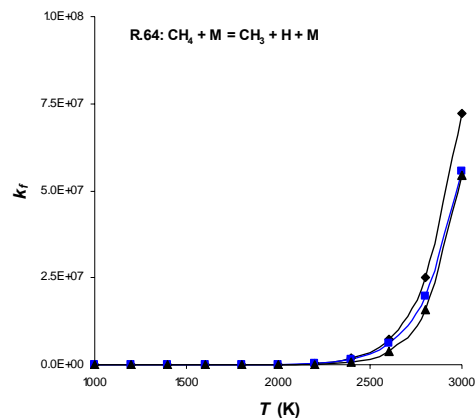
R.62: $\text{SO} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{HS} + \text{NO}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[17]	$1,00 \text{ E}+10$	0	0



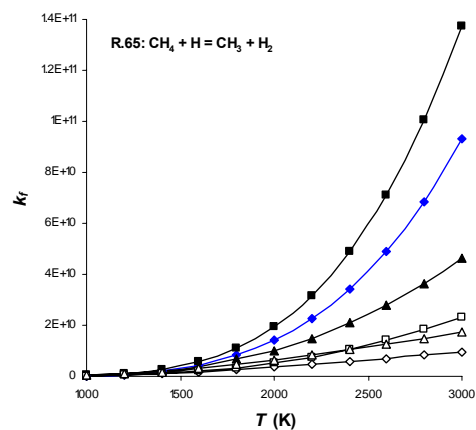
R.63: $\text{N} + \text{SO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{S}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[17]	$5,10 \text{ E}+08$	0	0



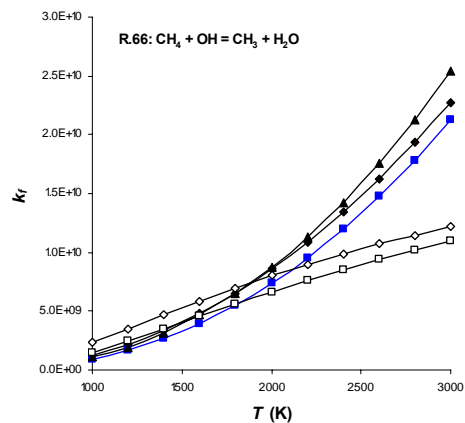
R.64: $\text{CH}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[6]	$2,00 \text{ E}+14$	0	44500
■	[10]	$1,00 \text{ E}+14$	0	43303
▲	[12]	$2,00 \text{ E}+15$	0	52261



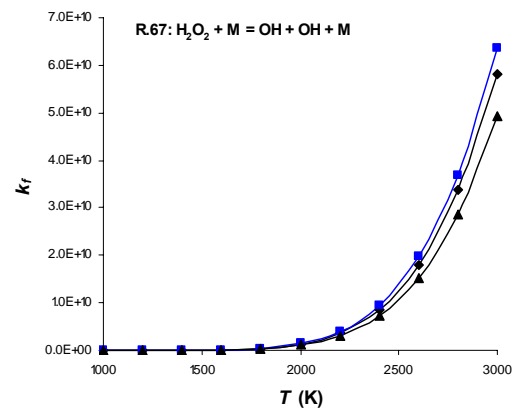
R.65: $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][13][16][19][20]	$1,32 \text{ E}+01$	3	4045
■	[9][10][11][17][22]	$2,20 \text{ E}+01$	3	4397
▲	[14]	$7,80 \text{ E}+03$	2.11	3897
◇	[6]	$6,90 \text{ E}+10$	0	5950
□	[4]	$3,90 \text{ E}+03$	2.11	3897
△	[12]	$1,26 \text{ E}+11$	0	5980



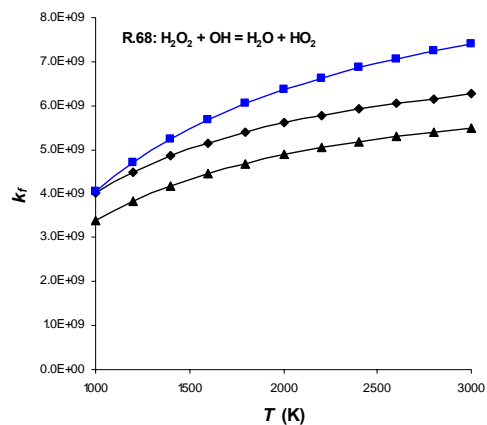
R.66: $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][13][16][19]	$1,57 \text{ E}+04$	1.83	1400
■	[9][10][17][20]	$1,60 \text{ E}+03$	2.1	1236
▲	[4][14]	$1,50 \text{ E}+03$	2.13	1227
◇	[6]	$2,80 \text{ E}+10$	0	2500
□	[12]	$3,00 \text{ E}+10$	0	3015



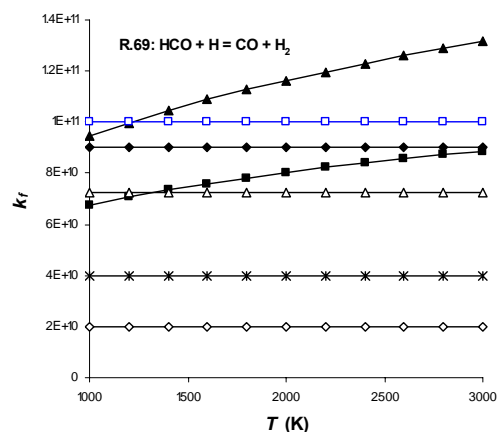
R.67: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[2]	$1,20 \text{ E}+14$	0	22900
■	[9][10][16][17][19][20]	$1,30 \text{ E}+14$	0	22864
▲	[4][14]	$1,00 \text{ E}+14$	0	22853



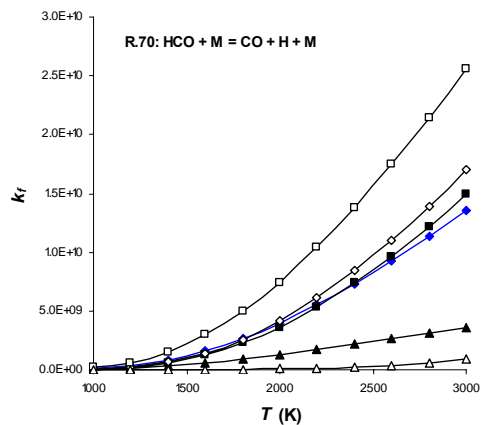
R.68: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][19][20]	7,83 E+09	0	670
■	[2][9][10][12][16][17]	1,00 E+10	0	906
▲	[2][4][14]	7,00 E+09	0	722



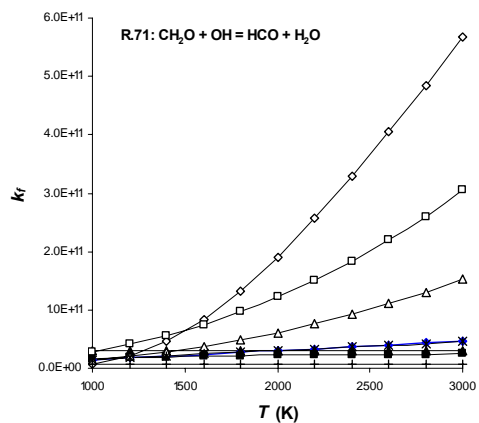
R.69: $\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	9,03 E+10	0	0
■	[17][20]	1,20 E+10	0.25	0
▲	[16][19]	1,20 E+10	0.3	0
◇	[12]	2,00 E+10	0	0
□	[13]	1,00 E+11	0	0
△	[4][14]	7,23 E+10	0	0
×	[9][10]	4,00 E+10	0	0



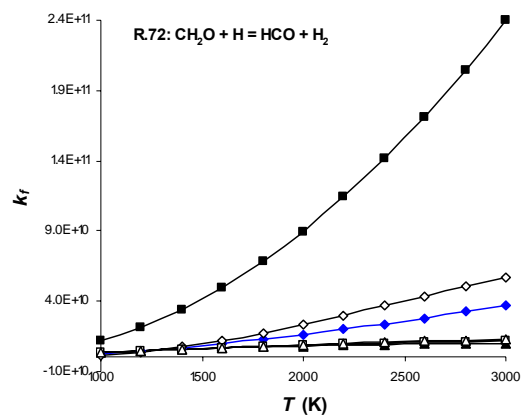
R.70: $\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][9][10]	1,59 E+11	0	7930
■	[16][17]	2,50 E+11	0	8456
▲	[4][14][19][20]	1,86 E+14	-1	8552
◇	[13]	2,85 E+11	0	8456
□	[12]	3,00 E+11	0	7387
△	[6]	2,00 E+09	0.5	14400



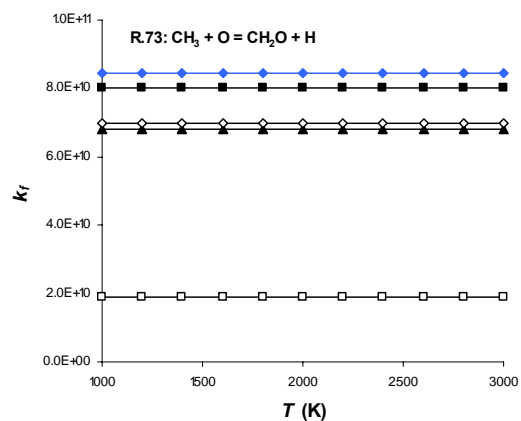
R.71: $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][16][17][19][20]	3,40 E+06	1.18	-225
■	[9]	3,00 E+10	0	601
▲	[6]	3,00 E+10	0	0
◇	[12]	5,00 E+12	0	6533
□	[4]	7,23 E+02	2.46	-493
△	[14]	3,62 E+02	2.46	-493
×	[13]	3,90 E+07	0.89	204
+	[10]	7,53 E+09	0	84



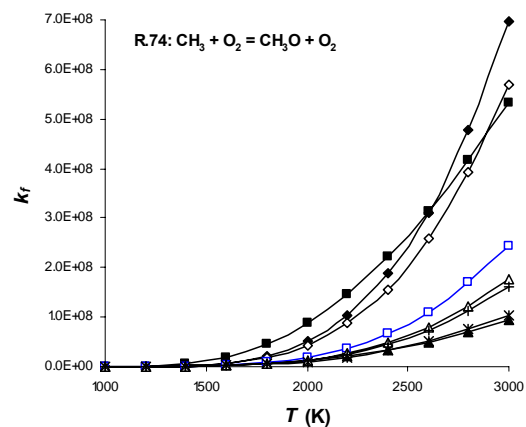
R.72: $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][4][20][13][14]	$1,26 \text{ E}+05$	1.62	1090
■	[16][17][19]	$2,19 \text{ E}+05$	1.77	1508
▲	[6]	$1,70 \text{ E}+10$	0	1500
◇	[10]	$3,31 \text{ E}+11$	0	5276
□	[12]	$2,00 \text{ E}+10$	0	1658
△	[9]	$2,50 \text{ E}+10$	0	2009



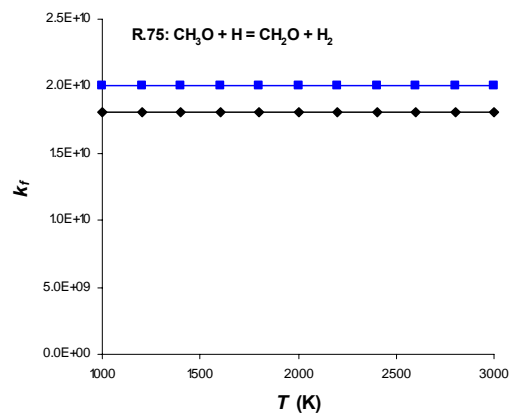
R.73: $\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][4][14][19][20]	$8,43 \text{ E}+10$	0	0
■	[16][26]	$8,00 \text{ E}+10$	0	0
▲	[9][10][12]	$6,80 \text{ E}+10$	0	0
◇	[13]	$7,00 \text{ E}+10$	0	0
□	[6]	$1,90 \text{ E}+10$	0	0



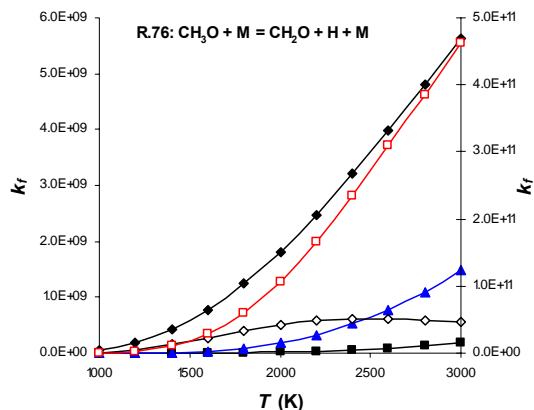
R.74: $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][16]	$1,33 \text{ E}+11$	0	15800
■	[17][26]	$2,05 \text{ E}+16$	-1.57	14688
▲	[9][10]	$7,00 \text{ E}+09$	0	12910
◇	[4]	$1,00 \text{ E}+11$	0	15504
□	[14]	$4,30 \text{ E}+10$	0	15504
△	[20]	$2,90 \text{ E}+10$	0	15327
x	[19]	$1,10 \text{ E}+10$	0	13979
+	[40]	$2,67 \text{ E}+10$	0	15327



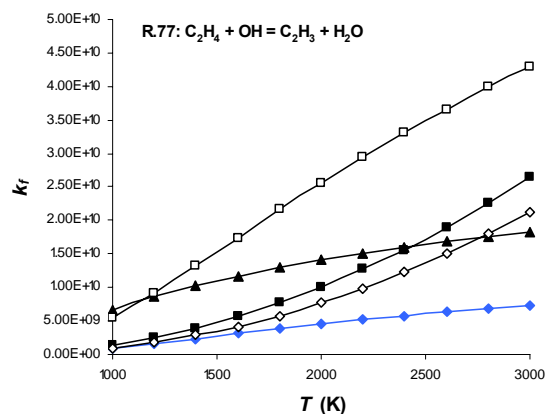
R.75: $\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$1,81 \text{ E}+10$	0	0
■	[4][9][10][14][16][17][19][20]	$2,00 \text{ E}+10$	0	0



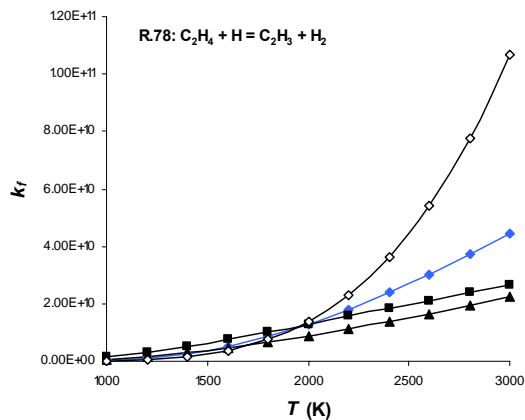
R.76: $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1]	$5,42 \text{ E}+10$	0	6790
■	[9][10]	$2,40 \text{ E}+10$	0	14478
▲	[4][16][17]	$1,00 \text{ E}+11$	0	12629
◇	[14]	$1,96 \text{ E}+34$	-6.65	16743
□	[19]	$1,90 \text{ E}+23$	-2.7	15377



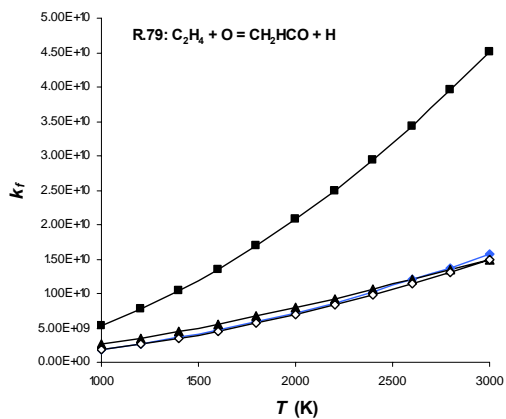
R.77: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][16][17][20][22]	$2,00 \text{ E}+10$	0	2985
■	[14]	$9,70 \text{ E}+03$	1.9	1188
▲	[4][10]	$3,00 \text{ E}+10$	0	1503
◇	[41]	$3,60 \text{ E}+03$	2	1256
□	[19]	$1,20 \text{ E}+11$	0	3085



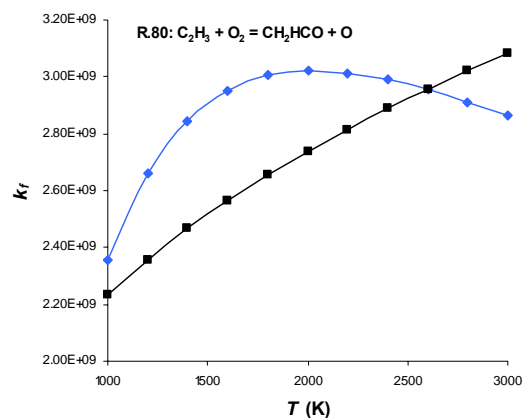
R.78: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[1][19][20]	$5,40 \text{ E}+11$	0	7487
■	[16][17][22]	$1,10 \text{ E}+11$	0	4282
▲	[4][10][14]	$3,16 \text{ E}+08$	0.7	4029
◇	[41]	$1,33 \text{ E}+03$	2.53	6151



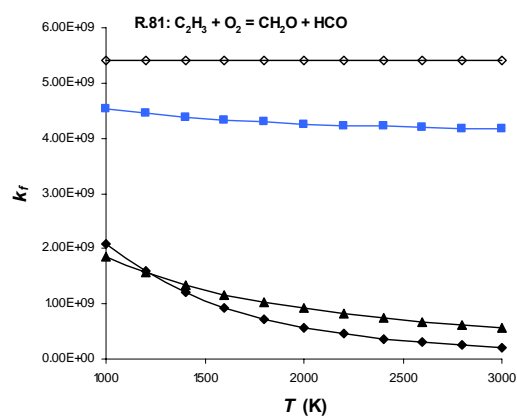
R.79: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}$				
Símbolo	Referencia	A ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)	m	E_a (K)
◆	[20]	$4,70 \text{ E}+03$	1.88	91
■	[1]	$1,35 \text{ E}+04$	1.88	90
▲	[4][14]	$1,60 \text{ E}+05$	1.44	265
◇	[41]	$6,70 \text{ E}+03$	1.83	111



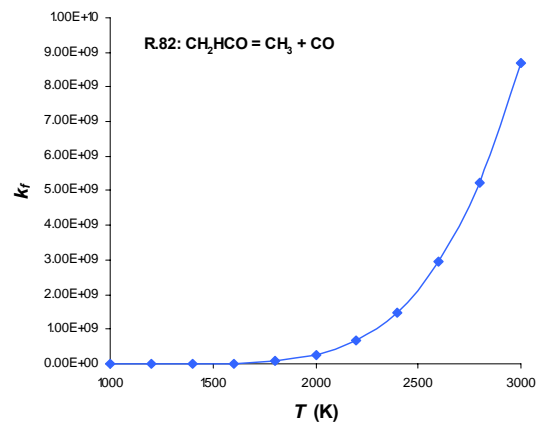
R.80: $C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_2HCO + O$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[20]	2,50 E+12	-0.78	1579
■	[41]	3,03 E+08	0.29	5.6



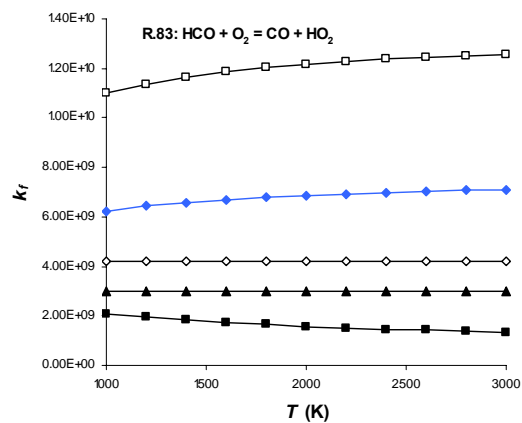
R.81: $C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_2O + HCO$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[20]	1,10 E+20	-3.29	1959
■	[4][10][14][16][17][22][40]	4,00 E+09	0	-126
▲	[41]	4,58 E+13	-1.39	511
◇	[1]	5,42 E+09	0	0



R.82: $CH_2HCO \rightleftharpoons CH_3 + CO$				
Símbolo	Referencia	A (s ⁻¹)	m	E _a (K)
◆	[20]	1,00 E+13	0	21148



R.83: $HCO + O_2 \rightleftharpoons CO + HO_2$				
Símbolo	Referencia	A (m ³ /kmol/s)	m	E _a (K)
◆	[19][20]	7,60 E+09	0	201
■	[16][17][22][40]	3,30 E+10	-0.4	0
▲	[10][13]	3,00 E+09	0	0
◇	[4][14]	4,20 E+09	0	0
□	[41]	1,35 E+10	0	201



A2.2. Referencias bibliográficas

- [1] Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, TH., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J. "Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1". *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 59-79. 1994.
- [2] Carreras, R., Comas, A., Calvo, A. "Cinética de formación del NO en procesos de combustión". *Cuadernos para la modelización y la experimentación*, n° 3. Universidad Politécnica de Cataluña. 1990.
- [3] Zachariah, M.R., Smith, O.I. "Experimental and numerical studies of sulfur chemistry in $H_2/O_2/SO_2$ flames". *Combustion and Flame*, Vol. 69, pp. 125-139. 1987.
- [4] Turns, S.R. "An introduction to combustion. Concepts and applications". *Ed. McGraw-Hill*. 1996.
- [5] Heard, D.E., Jeffries, J.B., Smith, G.P., Crosley, D.R. "LIF measurements in methane/air flames of radicals important in prompt-NO formation". *Combustion and Flame*, Vol. 88, pp. 137-148. 1992.
- [6] Edelman, R.B., Harsha, P.T. "Laminar and turbulent gas dynamics in combustors – Current status". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 4, pp. 1-62. 1978.
- [7] Hunter, S.C. "Formation of SO_3 in gas turbines". *Transactions of the ASME*, Vol. 104, pp. 44-51. 1982.
- [8] Muller, C.H., Schofield, K., Steinberg, M., Broida, H.P. "Sulfur chemistry in flames". *Proceedings of the 17th International Symposium on Combustion*. pp. 867-879. Pittsburgh. 1979.
- [9] Kaplan, C.R., Patnaik, G., Kailasanath, K. "Universal relationships in sooting methane-air diffusion flames". *Combustion Science and Technology*, Vol. 131, pp. 39-65. 1998.
- [10] Kennedy, I.M., Yam, C., Rapp, D.C., Santoro, R.J. "Modeling and measurement of soot and species in a laminar diffusion flames". *Combustion and Flame*, Vol. 107, pp. 368-382. 1996.
- [11] Williams, F.A. "Studies of NO_x production in diffusion flames, using reduced chemistry". *Proceedings of the Joint Meeting of the Italian and Spanish Sections of the Combustion Institute*. Stresa (Italia). 1993.
- [12] Piphio, M.J., Kittelson, D.B., Zarling, D.D. "NO₂ formation in a Diesel engine". *SAE Technical Paper* 910231. 1991.
- [13] Zanforlin, S., Reitz, R.D., Gentili, R. "Studying the roles of kinetics and turbulence in the simulation of Diesel combustion by means of an extended characteristic-time-model". *SAE Technical Paper* 1999-01-1177. 1999.
- [14] Hunter, T.B., Wang, H., Litzinger, T.A., Frenklach, M. "The oxidation of methane at elevated pressures: Experiments and modelling". *Combustion and Flame*, Vol. 97, pp. 201-224. 1994.

- [15] Clutter, J.K., Mikolaitis, D.W., Shyy, W. "Reaction mechanism requirements in shock-induced combustion simulations". *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28, Part I, pp. 663-669. 2000.
- [16] Kusaka, J., Daisho, Y., Ikeda, A., Saito, H. "Predicting engine performance, NO_x emissions and knock phenomena in a spark ignited natural gas engine". *Proceedings of the CIMAC Congress*, Vol. 5, pp. 1283-1299. 1998.
- [17] Molero, J. "Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels". *PhD Thesis*. Universidad de Londres. 1998.
- [18] Pedersen, L.S., Glarborg, P., Dam-Johansen, K. "A reduced reaction scheme for volatile nitrogen conversion in coal combustion". *Combustion Science and Technology*, Vol. 131, pp. 193-223. 1998.
- [19] Zabetta, E.C., Kilpinen, P., Hupa, M. "Kinetic modeling study on the potential of staged combustion in gas turbines for the reduction of nitrogen oxide emissions from biomass IGCC plants". *Energy & Fuels*, Vol. 14, pp. 751-761. 2000.
- [20] Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A. "Kinetic modeling of Hydrocarbon/Nitric oxide interactions in a flow reactor". *Combustion and Flame*, Vol. 115, pp. 1-27. 1998.
- [21] Tinaut, F.V., Melgar, A., Horrillo, A.J. "Utilization of a quasi-dimensional model for predicting pollutant emissions in SI engines". *SAE Technical Paper* 1999-01-0223. 1999.
- [22] Miller, J.A., Bowman, C.T. "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, pp. 287-338. 1989.
- [23] Konnov, A.A., De Ruyck, J. "Kinetic modeling of nitrogen oxide decomposition at flame temperatures". *Proceedings of the Detailed Studies of Combustion Phenomena Seminar (EUROTHERM)*, Vol. 1. 1998.
- [24] Bowman, C.T. "Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 1, pp. 33-45. 1975.
- [25] Heywood, J.B. "Internal combustion engines fundamentals". *Ed. McGraw-Hill*. 1988.
- [26] Meunier, Ph., Costa, M., Carvalho, M.G. "The formation and destruction of NO in turbulent propane diffusion flames". *Fuel*, Vol. 77, pp. 1705-1714. 1998.
- [27] Lavoie, G.A., Heywood, J.B., Keck, J.C. "Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines". *Combustion Science and Technology*, Vol. 1, pp. 313-326. 1970.
- [28] Desantes, J.M., Lapuerta, M. "Fundamentos de combustión". *SPUPV* 91.657. 1991.
- [29] Nightingale, D.R. "A fundamental investigation into the problem of NO formation in Diesel engines". *SAE Technical Paper* 750848. 1975.
- [30] Way, R.J. "Methods for determination of composition and thermodynamic properties of combustion products for internal combustion engine calculations". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 190, pp. 687-697. 1977.

- [31] Yu, R.C., Shaded, S.M. "Effects of injection timing and exhaust gas recirculation on emissions from a D.I. Diesel engine". *SAE Technical Paper* 811234. 1981.
- [32] Bazari, Z. "A DI Diesel combustion and emission predictive capability for use in cycle simulation". *SAE Technical Paper* 920462. 1992.
- [33] Miller, R., Davis, G., Lavoie, G., Newman, C., Gardner, T. "A super-extended Zeldovich mechanism for NO_x modeling and engine calibrations". *SAE Technical Paper* 980781. 1998.
- [34] Williams, A., Pourkashanian, M., Jones, J.M., Rowlands, L. "A review of NO_x formation and reduction mechanism in combustion systems with particular reference to coal". *Proceedings of the Second International Conference on Combustion and Emissions Control of the Institute of Energy*. Londres (Reino Unido). 1995.
- [35] Easley, W.L., Mellor, A.M. "NO decomposition in Diesel engines". *SAE Technical Paper* 1999-01-3546. 1999.
- [36] Tomeczek, J., Gradon, B. "The role of nitrous oxide in the mechanism of thermal nitric oxide formation within flame temperature range". *Combustion Science and Technology*, Vol. 125, pp. 159-180. 1997.
- [37] Hayhurst, A.N., Lawrence, A.D. "Emissions of nitrous oxide from combustion sources". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 18, pp. 529-552. 1992.
- [38] Wendt, J.O., Wootan, E.C., Corley, T.L. "Postflame behavior of nitrogenous species in the presence of fuel sulfur: I. Rich, Moist, CO/Ar/O₂ Flames". *Combustion and Flame*, Vol. 49, pp. 261-274. 1983.
- [39] Brouwer, J., Heap, M.P., Pershing, D.W., Smith, P.J. "A model for prediction of selective noncatalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia, urea and cyanuric acid with mixing limitations in the presence of CO". *26th Symposium (international) on Combustion, The Combustion Institute*. Italia. pp. 2117-2124. 1996.
- [40] Golovitchev, V., Nordin, N., Chomiak, J. "Modeling of spray formation, ignition and combustion in internal combustion engines". *Annual Report. Chalmers University of Technology*. 1997.
- [41] http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. 1995.